

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Uso de Processos Oxidativos Avançados para  
Fotodegradação de Componentes do Petróleo em Águas  
de Alta Salinidade**

**Deivyson Roris de Freitas**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2012**

Deivyson Roris de Freitas

**Uso de Processos Oxidativos Avançados para Fotodegradação de Componentes do Petróleo em Águas de Alta Salinidade**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Análise de elementos traço e Química Ambiental.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Fontes Lelis.

**VITÓRIA  
2012**

# **Uso de Processos Oxidativos Avançados para Fotodegradação de Componentes do Petróleo em Águas de Alta Salinidade**

**Deivyson Roris de Freitas**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Química.**

**Aprovada em 16 /02/2012 por:**

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Fontes Lelis  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientadora**

---

**Prof. Dr. Wagner da Nova Mussel  
Universidade Federal de Minas Gerais**

---

**Prof. Dr. Geovane Lopes de Sena  
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo  
Vitória, Março de 2012**

A minha querida mãe e família pelo incentivo,  
aos amigos que me acompanharam e  
incentivaram ao longo de minha estadia  
nesta Terra.

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus amigos que fizeram do meu cotidiano mais feliz e descontraído.

Agradeço à minha orientadora Maria de Fátima Fontes Lelis pela confiança, liberdade e sugestões na realização deste trabalho.

Aos colegas de Laboratório, pela ajuda e companheirismo.

Ao PPGQui, professores que me ajudaram e crescer como profissional.

Aos Técnicos do Departamento de Química pelo apoio técnico.

Ao Labpetro pelas análises.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

"É do buscar e não do achar que nasce o que eu não conhecia."

Clarice Lispector

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Contribuição de fontes de contaminação marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003. ....	22
<b>Figura 2.</b> Contribuição de fontes antropogênicas de poluição marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003. ....	23
<b>Figura 3.</b> Contribuição da atividade petrolífera na poluição marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003. ....	23
<b>Figura 4.</b> Fotografia de lâmina petrográfica de uma rocha-reservatório (GABARDO, 2007). ....	25
<b>Figura 5.</b> Esquema de um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária (DEBIEN, 2008). ....	26
<b>Figura 6.</b> Curva típica de produção de Óleo e Água (CEPEMAR, 2004). ....	27
<b>Figura 7.</b> HPA na água produzida (OGP, 2005). ....	32
<b>Figura 8.</b> Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. FONTE: Suri et al. 1993. ....	42
<b>Figura 9.</b> Esquema de formação dos radicais no sistema Fenton heterogêneo (GONÇALVES, 2006). ....	43
<b>Figura 10.</b> Evolução típica do pH ao longo da reação em reator fechado (FLAHERTY et al. 1992, apud CASTRO & FARIA, 2001). ....	44
<b>Figura 11.</b> Preparo da água de produção sintética utilizando o T18 basic ULTRA-TURRAX®. ....	52
<b>Figura 12.</b> Fotorreator. ....	53
<b>Figura 13.</b> Esquema do Reator. (a) reator cilíndrico; (b) Lâmpada de Mercúrio de Alta Pressão; (c) Bomba de recirculação; (d) Serpentina de Resfriamento; (e) Reator da Lâmpada. ....	54
<b>Figura 14.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da (a) magnetita pura e (b) dopada com cobalto. ....	61
<b>Figura 15.</b> Difratogramas de raios X das magnetita pura e dopadas com cobalto. ..	62
<b>Figura 16.</b> Espectro de Mossbauer das magnetitas pura e dopada com cobalto. ....	63
<b>Figura 17.</b> Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de $H_2O_2$ /UV. (experimentos 1, 3, 5, 8, 9 e 11) na remoção de TOG com $[H_2O_2] = 250\text{mg/L}$ , $[H_2O_2] = 500\text{mg/L}$ e $[H_2O_2] = 1000\text{mg/L}$ . ....	66

<b>Figura 18.</b> Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de fotólise direta $H_2O_2/UV$ (experimentos 2, 4, 6, 7, 10 e 12) na remoção de TOG com $[H_2O_2] = 250mg/L$ , $[H_2O_2] = 500mg/L$ e $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	66
<b>Figura 19.</b> Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os ensaios de $H_2O_2/UV$ . Potência da lâmpada 125W (a) Exp.1 $[H_2O_2] = 250mg/L$ ; (b) Exp.6 $[H_2O_2] = 500mg/L$ ; (c) Exp.10 $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	69
<b>Figura 20.</b> Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os ensaios de $H_2O_2/UV$ . Potência da lâmpada 250W. (a) Exp.4 $[H_2O_2] = 250mg/L$ ; (b) Exp.8 $[H_2O_2] = 500mg/L$ ; (c) Exp.12 $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	69
<b>Figura 21.</b> Avaliação da $[H_2O_2]$ na $H_2O_2/UV$ , potência da lâmpada 125W, $[H_2O_2] = 250mg/L$ , $[H_2O_2] = 500mg/L$ e $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	71
<b>Figura 22.</b> Avaliação da $[H_2O_2]$ na $H_2O_2/UV$ , potência da lâmpada 250W, $[H_2O_2] = 250mg/L$ , $[H_2O_2] = 500mg/L$ e $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	71
<b>Figura 23.</b> Remoção da turbidez no ensaios de fotólise direta $H_2O_2/UV$ , lâmpada 125W.	73
<b>Figura 24.</b> Remoção da turbidez nos ensaios de $H_2O_2/UV$ , lâmpada 250W.	74
<b>Figura 25.</b> Preparo da APS. Acompanhamento da dispersão do óleo na água.	75
<b>Figura 26.</b> Percentagem do óleo presente na amostra de APS após a mistura.	76
<b>Figura 27.</b> Remoção do TOG pelo processo Foto-Fenton heterogêneo, usando $Fe_2O_4$ . $[H_2O_2] = 250mg/L$ (a); $[H_2O_2] = 500mg/L$ (b); $[H_2O_2] = 1000mg/L$ (c).	78
<b>Figura 28.</b> Remoção do TOG pelo processo foto-Fenton heterogêneo, usando $Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$ . $[H_2O_2] = 250mg/L$ ; $[H_2O_2] = 500mg/L$ ; $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	79
<b>Figura 29.</b> Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os experimentos de foto Fenton utilizando $Fe_2O_4$ (a) Exp.1 $[H_2O_2] = 250mg/L$ ; (b) Exp.4 $[H_2O_2] = 500mg/L$ e (c) Exp.6 $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	80
<b>Figura 30.</b> Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os experimentos de foto Fenton utilizando $Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$ (a) Exp.8 $[H_2O_2] = 250mg/L$ ; (b) Exp.9 $[H_2O_2] = 500mg/L$ e (c) Exp.11 $[H_2O_2] = 1000mg/L$ .	81
<b>Figura 31.</b> Remoção da turbidez utilizando magnetita pura.	83
<b>Figura 32.</b> Remoção da turbidez utilizando magnetitas dopadas com Cobalto	84
<b>Figura 33.</b> Regressão linear da Curva de quantificação do TOG	101



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Média da introdução anual de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho entre 1990-1999 (mil toneladas).....	21
<b>Tabela 2.</b> Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas. ....	29
<b>Tabela 3.</b> Concentração de alifáticos na água produzida da Bacia de Campos - RJ. ....	30
<b>Tabela 4.</b> Solubilidade de alguns compostos aromáticos em água. ....	31
<b>Tabela 5.</b> Concentração de BTEX e HPA em água produzida (instalação de óleo onshore) na estação de Bonsucesso/SE. ....	31
<b>Tabela 6.</b> Aditivos encontrados em águas produzidas.....	33
<b>Tabela 7.</b> Tecnologias atuais de tratamento de água de produção (OGP, 2002). ....	35
<b>Tabela 8.</b> Potencial redox de alguns oxidantes.....	38
<b>Tabela 9.</b> Características do petróleo proveniente da bacia sedimentar do Espírito Santo.....	52
<b>Tabela 10.</b> Planejamento fatorial dos ensaios de $H_2O_2$ /UV. Variando o experimento A em três níveis: 250, 500 e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio. E variando a potência da lâmpada em 2 níveis – Experimento B – 125 e 250 watts, potencia da lâmpada.....	55
<b>Tabela 11.</b> Planejamento experimental do ensaio de Foto Fenton. Variando o experimento A em três níveis: 250, 500 e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio; e B em dois níveis, variando a magnetita em pura e dopada com Cobalto. ....	56
<b>Tabela 12.</b> Análise química da magnetita pura e dopada com cobalto.....	60
<b>Tabela 13.</b> Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de $H_2O_2$ /UV. ....	65
<b>Tabela 14.</b> Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos. Utilizando lâmpada de 125W.....	68
<b>Tabela 15..</b> Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos. Utilizando lâmpada de 205W.....	68
<b>Tabela 16.</b> Avaliação do efeito do peróxido. Lâmpada 125W.....	70
<b>Tabela 17.</b> Avaliação do efeito do peróxido. Lâmpada 250W.....	70
<b>Tabela 18.</b> Remoção da turbidez nos ensaios de de fotólise direta $H_2O_2$ /UV.....	72
<b>Tabela 19.</b> Remoção do TOG pelo processo foto-Fenton heterogêneo. ....	77

<b>Tabela 20.</b> Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos em 258nm, utilizando magnetita pura. ....	80
<b>Tabela 21.</b> Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos em 258nm, utilizando $Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$ . ....	81
<b>Tabela 22.</b> Remoção da turbidez utilizando processo foto Fenton heterogêneo. ....	82
<b>Tabela 23.</b> Acompanhamento da remoção do TOG no processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	97
<b>Tabela 24.</b> Acompanhamento da remoção da Turbidez no processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	98
<b>Tabela 25.</b> Acompanhamento da remoção do TOG no processo Foto Fenton.....	99
<b>Tabela 26.</b> Acompanhamento da remoção da Turbidez no processo Foto Fenton. ....	100

## LEGENDAS E SÍMBOLOS

ANP – Agencia Nacional do Petróleo

AP – Água de Produção

APS – Água Produzida Sintética

Abs - Absorbância

BETX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CONAMA – Conselho Nacional do meio ambiente

DRX – Difração de raios-X

*EPA – Environmental Protection Agency*

HPA – Policíclicos Aromáticos

IARC – International Agency For Research On Cancer

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy

FSA – Fração solúvel em água

LabPetro – Laboratório de Pesquisas e desenvolvimento de metodologias para análises de petróleo

MPPE – Macro porous polymer-extration

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NPD – Naftaleno, Fenantreno e Dibenzotiofeno

NTU – Nephelometric Turbidity Unit

O&G – Óleos e Graxas

POA – Processo Oxidativo Avançado

TOG – Teor de óleos e graxas

UV – Ultra Violeta

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

$\lambda$  – Comprimento de onda

Å – ångström

°F – Fahrenheit

cP – centipoise

API – American Petroleum Institute

$\eta_{\text{TOG}}$  – eficiência de remoção do TOG

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência de remoção e degradação de componentes do petróleo em águas de alta salinidade, utilizando fotocatalise heterogênea ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ ) com reator de luz artificial branca, em batelada, utilizando a magnetita sintética pura e dopada com cobalto. Fez-se um planejamento fatorial  $2^3$  onde os parâmetros avaliados foram a variação da potência da lâmpada e a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo de exposição a radiação UV. Uma proposta interessante neste trabalho foi a confecção de um reator fotocatalítico utilizando uma fonte artificial de radiação UV, que é a lâmpada vapor de mercúrio de alta pressão, disposta de forma que o efluente possa receber a maior quantidade de fótons possível. Para a realização dos experimentos foram utilizadas soluções sintéticas, simulando a água produzida de petróleo, com concentrações variadas de óleos e graxas. As análises do teor de óleos e graxas ocorreram segundo o método colorimétrico. As amostras do ensaio oxidativo eram extraídas e mensuradas no espectrofotômetro em 256 nm. Foram avaliados os efeitos da concentração do peróxido de hidrogênio, a influência da composição das magnetitas sob o processo de remoção de graxas e a turbidez das amostras. A adição de peróxido de hidrogênio na concentração de 500mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mostrou um aumento da remoção do TOG de 80%, usando a lâmpada de potência de 125 W e de 94% de degradação com lâmpada de 250 W. Os testes de degradação Foto-Fenton para a água de produção sintética foram conduzidos variando-se apenas a o tipo de catalisador, e a dosagem de peróxido de hidrogênio, mantendo-se o pH a 3,0 e a potência da lâmpada de 125 W. O processo mostrou ser bastante eficiente obtendo índices de remoção de 93% utilizando a magnetita de cobalto. Todos os processos obtiveram resultados satisfatórios na degradação dos compostos de petróleo e na redução da turbidez nos ensaios de degradação por fotólise e por Foto-Fenton.

**Palavras-chave:** Foto-Fenton, Magnetitas, TOG, Fotocatálise, Fotólise, Degradação.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to verify the efficiency of the removal and degradation of oil and grease present in the saline oily water, using the heterogeneous photocatalysis ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) with artificial white light batch reactor using pure magnetite and magnetite doped cobalt. A factorial design  $2^3$  was made where the parameters considered were the lamp power, peroxide concentration, and the time of exposure to UV radiation. An interesting proposal in this study was to make a photocatalytic reactor using an artificial source of UV radiation, which is a mercury vapor lamp of high pressure, arranged so that the effluent receives as many photons as possible. For the experiments were used synthetic solutions that simulate the produced water with varying concentrations of oils and greases. The colorimetric method was used to determine the oil and grease contents (O&G). The samples from the oxidative experiment were extracted and measured in the spectrophotometer at 256 nm. The effects of hydrogen peroxide, the influence of the composition of magnetite in the process of O&G removal, and the turbidity of the samples were evaluated. The addition of hydrogen peroxide with a concentration of 500mg/L, showed an increased removal of O&G by 80% using the 125W lamp power and 94% degradation using the 250W lamp power. The photo-Fenton degradation tests for synthetic water production were conducted by varying only the type of catalyst and the dosage of hydrogen peroxide while maintaining the pH at 3.0 and the lamp power at 125 W. The process showed to be very efficient by getting removal indices of 93% using magnetite cobalt. All experiments achieved satisfactory results in the degradation of oil compounds and the removal of the turbidity by photolysis and photo-Fenton reaction.

**Keywords:** Photo-Fenton, Magnetite, O&G, Photocatalyse, Photolysis, Degradation.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1.	INTRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO AMBIENTE MARINHO.....	20
1.1.1.	COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO .....	24
1.2.	ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO .....	25
1.2.1.	COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO .....	28
1.2.1.1.	COMPOSTOS INORGÂNICOS.....	28
1.2.1.2.	COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	30
1.2.1.3.	ADITIVOS QUÍMICOS.....	32
1.2.2.	EFEITOS DO ÓLEO NO AMBIENTE MARINHO.....	33
1.2.3.	TÉCNICAS DISPONÍVEIS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO.....	35
1.2.3.1.	TRATAMENTO CONVENCIONAL .....	35
1.2.3.2.	TRATAMENTO NÃO CONVENCIONAL.....	36
1.2.4.	FOTÓLISE DIRETA COM ULTRAVIOLETA $H_2O_2/UV$ .....	38
1.2.5.	FOTO FENTON ( $H_2O_2+/FE^{2+}/UV$ ) .....	39
1.2.5.1.	SISTEMA FENTON HETEROGÊNEO .....	41
1.2.6.	FATORES QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO FENTON ....	43
2.	OBJETIVOS .....	47
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
3.1.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MAGNETITAS.....	49
3.1.1.	SÍNTESE DE PRECURSORES DE MAGNETITAS.....	49
3.1.2.	CONVERSÃO DOS PRECURSORES DE MAGNETITAS .....	50
3.1.3.	CARACTERIZAÇÃO DE MAGNETITAS .....	50
3.2.	PREPARO DA ÁGUA SALINA OLEOSA.....	51
3.3.	FOTORREATOR .....	53
3.4.	ENSAIOS OXIDATIVOS.....	55
3.4.1.	FOTÓLISE DIRETA COM ULTRAVIOLETA $H_2O_2/UV$ .....	55

3.4.2.	FOTO FENTON HETEROGÊNEO .....	56
3.5.	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	57
3.5.1.	DETERMINAÇÃO DO PH .....	57
3.5.2.	TURBIDEZ.....	57
3.5.3.	DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DO TEOR DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL .....	57
3.5.4.	TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	58
3.5.4.1.	CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	58
3.5.4.2.	EXTRAÇÃO COM HEXANO .....	58
3.5.4.3.	QUANTIFICAÇÃO DO ÓLEO E GRAXA .....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MAGNETITAS .....	60
4.1.1.	ANÁLISE QUÍMICA .....	60
4.1.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	61
4.1.3.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	62
4.1.4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	63
4.2.	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO.....	64
4.2.1.	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	64
4.2.2.	PROCESSO FOTÓLISE DIRETA $H_2O_2$ /UV NA ÁGUA DE PRODUÇÃO SINTÉTICA (APS) .....	64
4.2.2.1.	EFEITO DA POTÊNCIA DA LÂMPADA .....	64
4.2.2.2.	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS NO PROCESSO UV/ $H_2O_2$ . .....	68
4.2.2.3.	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO. ....	70
4.2.2.4.	ACOMPANHAMENTO DA TURBIDEZ NO $H_2O_2$ /UV .....	72
4.2.3.	PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO NA APS.....	75
4.2.3.1.	FRAÇÃO SOLÚVEL DE PETRÓLEO NA ÁGUA SALINA .....	75
4.2.3.2.	EFEITO DO CATALISADOR NA REMOÇÃO DO TOG.....	77

4.2.3.3. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS NO PROCESSO FOTO FENTON HETEROGÊNEO.....	79
4.2.3.4. ACOMPANHAMENTO DA TURBIDEZ NO PROCESSO FOTO FENTON HETEROGÊNEO .....	82
5. CONCLUSÃO .....	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87
ANEXOS .....	96



## 1. INTRODUÇÃO

A população mundial encontra-se concentrada preferencialmente nas áreas costeiras, e considerando esta característica de ocupação humana, o ambiente marinho costeiro é objeto da maioria dos estudos no que se diz respeito à conservação deste meio e o seu grau de contaminação. Os aportes antrópicos mais comuns nestas zonas são os de origem orgânica; oriundos de despejo de esgotos e que são constituídos basicamente de matéria orgânica facilmente biodegradável por bactérias. No entanto, os derrames de petróleo que representam uma fração relativamente pequena da poluição marítima, são as fontes poluidoras que possuem o maior efeito nocivo e crônico ao *habitat*.

A introdução dos hidrocarbonetos de petróleo no ambiente marinho pode ser originada de diversas fontes, que são: infiltrações naturais através de fendas no assoalho oceânico, extração de petróleo, transporte de petróleo e derivados e consumo de petróleo. Quando introduzido no ambiente marinho o óleo passa por uma variedade de transformação envolvendo processos físicos, químicos e biológicos. Processos físicos e químicos começam a operar logo após o petróleo é derramado no mar. Estes incluem a evaporação, emulsificação, dissolução e sedimentação. A oxidação química de alguns dos componentes do petróleo também é induzida na presença de luz solar. Os produtos degradados desses processos incluem os hidrocarbonetos dissolvidos na coluna de água e materiais depositados sobre a superfície e no fundo do oceano (BÍCEGO *et al.* 2008).

As atividades de exploração e produção geram efluentes variados, sendo que a maior parte do volume total é referente às águas de produção. A água de produção consiste em uma mistura da água de formação com a água do mar injetada no interior dos poços para aumentar a pressão interna e facilitar a extração do petróleo (NEFF *et al.* 2006).

Grandes volumes desta água gerada na extração do petróleo, em geral, são descartados diretamente no mar, no caso de plataformas petrolíferas. Então, boa parte dos hidrocarbonetos oriundos da atividade de extração que entra em contato com o ambiente marinho, são o próprio efluente da atividade petrolífera. Pois, os acidentes de vazamentos, durante as operações petrolíferas, correspondem a uma porcentagem bem menor em comparação ao responsável pela presença de

hidrocarbonetos no mar nas regiões onde há plataformas. Os acidentes envolvendo navios petroleiros contribuem também significativamente para a contaminação de óleo.

Diante deste cenário, o estudo e desenvolvimento de novos processos, capazes de destruir compostos orgânicos tóxicos em sistemas altamente salinos torna-se imprescindível e esta foi a maior motivação para a realização deste trabalho de dissertação.

Ênfase especial deve ser dada a fotodegradação, tanto em estudos de monitoramento ambiental quanto nos de impacto ambiental. O petróleo absorve fortemente todos os comprimentos de onda da luz solar. Sendo mais que 90% das radiações com comprimentos de onda abaixo de 600nm (FREEGARDE, 1971). Consequentemente, os componentes do petróleo no filme ou na coluna d'água (FSA) podem absorver luz em diferentes comprimentos de onda e sofrer transformação fotoquímica, causando mudanças na composição e nas propriedades físicas do petróleo exposto à luz.

É conhecido que a fotooxidação do petróleo em águas pode gerar ácidos, compostos carbonilados, álcoois, peróxidos, sulfóxidos e outros compostos contendo oxigênio. No entanto, os principais componentes da FSA são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e estes compostos sofrem reações fotoquímicas com maior velocidade que oxidação biológica. A fotodegradação do petróleo muitas vezes não leva à mineralização e pode aumentar a toxicidade da FSA em relação aos microrganismos e à fauna aquática (LARSON *et al.*, 1977). Porém, com a ação contínua da luz, os componentes tóxicos do petróleo também podem ser degradados via processos fotooxidativos. Muitos compostos aromáticos policíclicos cancerígenos são fotooxidados com diminuição da toxicidade (BONGIOVANNI *et al.*, 1989; PAALME *et al.*, 1990).

Neste sentido, os processos oxidativos avançados vêm de encontro com esta problemática, já que são eficientes na degradação de compostos orgânicos tóxicos, mesmo em baixas concentrações (KUNZ *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Estes processos são baseados na geração de radicais Hidroxíla ( $\bullet\text{OH}$ ), de alto potencial de redução (2,8V), que possibilita a oxidação não seletiva de uma variedade de compostos orgânicos transformando-os em produtos inertes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais), fato que não ocorre com os processos convencionais de

tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente (GUIMARÃES, 2000; PASCOAL, 2007).

Dentre os processos oxidativos avançados utilizados, a reação de Fenton tem sido aplicado com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes (COSTA *et al*, 2003; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Neste processo, o radical Hidroxila é gerado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ , em meio ácido, de acordo com a Equação 1.



Apesar das vantagens da reação Fenton, como a simplicidade de aplicação e custo acessível, um dos principais inconvenientes é a geração de lodo, pois em pH maior que 3,0 (pH ótimo = 3,0) o ferro precipita na forma de hidróxidos, gerando lodo (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Visando contornar este problema de precipitação do catalisador e a minimizar a formação de lodo, o uso de óxidos de ferro magnético como catalisadores heterogêneos, pode ser bastante promissor (GONÇALVES *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O presente trabalho propõe utilizar de processos oxidativos avançados em uma água com alto teor de salinidade e que contenha certo teor de hidrocarboneto disperso no meio e uma fração solúvel para simular a água produzida (APS), porém, substituindo o  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel por óxidos de ferro magnético, neste caso, a magnetita.

A escolha da magnetita foi devido a suas características bastante peculiares, como a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura, e a possível substituição por alguns cátions metálicos em sua estrutura, que pode aumentar a eficiência catalítica do material (LELIS *et al*, 2004), além de ser facilmente removida da solução com a ajuda de um ímã (LELIS, 2003; COSTA *et al*, 2006). Neste trabalho foram utilizada uma magnetita pura e uma magnetita dopada com cobalto, que foram sintetizadas por co-precipitação e caracterizadas por análises químicas ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), Microscopia Eletrônica de Varredura e Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer.

A eficiência da reação Fenton na APS foi avaliada em termos da redução do teor de óleos e graxas (TOG) e, ao final, comparou-se a reação Foto-Fenton heterogêneo com a reação de Fotocatálise.

Uma proposta interessante neste trabalho foi a confecção de um reator fotocatalítico utilizando uma fonte artificial de radiação UV, que é a lâmpada vapor de mercúrio de baixa pressão, disposta de forma que o efluente possa receber a maior quantidade de fótons possível.

### **1.1. Introdução de petróleo no ambiente marinho**

A exploração dos recursos minerais dos fundos marinhos já fez história devido a alguns dramáticos acidentes como, por exemplo, o ocorrido em Novembro de 2011 no estado do Rio de Janeiro. Um vazamento com origem em um poço exploratório no campo de Frade, bacia de Campos. O petróleo vazou por meio do poço que estava sendo perfurado, migrou para as rochas por meio de fissuras nas paredes do poço e aflorou no fundo do mar atingindo a superfície da água formando grandes manchas. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) este vazamento, localizado a 160 quilômetros (Km) da costa do Rio de Janeiro, chegou a liberar cerca de 200 a 330 barris de petróleo.

Diariamente navios petroleiros e de produtos químicos, e outros tipos de embarcações tais como os navios cargueiros e turísticos, sulcam os oceanos e mares transportando significativas quantidades de óleo combustível e produtos químicos em geral. Também plataformas petrolíferas, condutos subterrâneos e submarinos armazenam e transportam elevados volumes de mistura de hidrocarbonetos, ou até mesmo outros possíveis contaminantes (CAPPARELLI, 2002).

Apesar de que a contaminação procedente da extração e transporte representa apenas 14% (NRC, 2003) da contaminação total dos oceanos e sendo que os acidentes marítimos não constituírem mais de 10% (CAPPARELLI, 2002) da contaminação associada a navios. São estes acidentes, por sua espetacularidade e divulgação, os que despertam a atenção da comunidade internacional com relação à proteção do meio marinho.

Dados de 1981 mostram que 3,2 milhões de toneladas de óleo por ano entram no ambiente marinho, considerando-se todas as fontes (GESAMP, 1993). Já em 1990, a estimativa da contribuição de óleo para os oceanos foi de 2,4 milhões de toneladas (GESAMP, 1993) e entre os anos de 1990 e 1999 foi de 1,3 milhões de toneladas por ano (NRC, 2003). Os dados mostram que a entrada de petróleo nos

oceanos como resultado das atividades humanas, tem diminuído nos últimos anos, principalmente pelo sucesso das medidas de controle e prevenção à poluição marinha proveniente de navios.

Há diversas fontes de entrada de compostos de petróleo no ambiente marinho, podendo ser naturais e/ ou provenientes das atividades humanas. A Tabela 1 apresenta as principais fontes de contaminação por hidrocarbonetos, incluindo a estimativa da introdução em milhões de toneladas por ano.

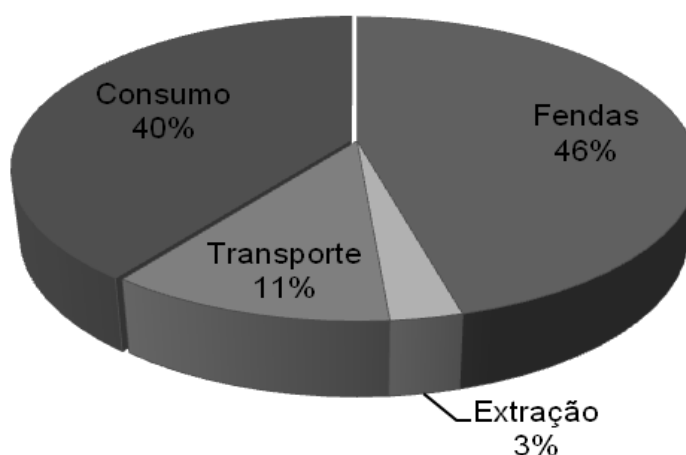
**Tabela 1.** Média da introdução anual de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho entre 1990-1999 (mil toneladas).

<b>Categorias</b>		<b>X 10<sup>3</sup> toneladas</b>
<b>Fendas</b>	Fendas nos fundos oceânicos	600
<b>Extração</b>	Plataformas	0,8
	Deposição atmosférica	1,2
	Água de produção	36
	<b>Total</b>	38
<b>Transporte</b>	Derrames em óleo dutos	12
	Derrames em petroleiros	100
	Descargas operacionais	38
	Deposição atmosférica	0,4
	<b>Total</b>	150,4
<b>Consumo</b>	Drenagem terrestre e de rios	140
	Derrames (de não petroleiros)	7,1
	Descargas operacionais	322
	Deposição atmosférica	52
	<b>Total</b>	521,1
<b>Total</b>		<b>1309,5</b>

Fonte: NRC, 2003

A Figura 1 apresenta as contribuições das fontes de entrada de compostos de petróleo no ambiente marinho.

### FONTES DE ÓLEO NO MAR 1990-1999 (%)

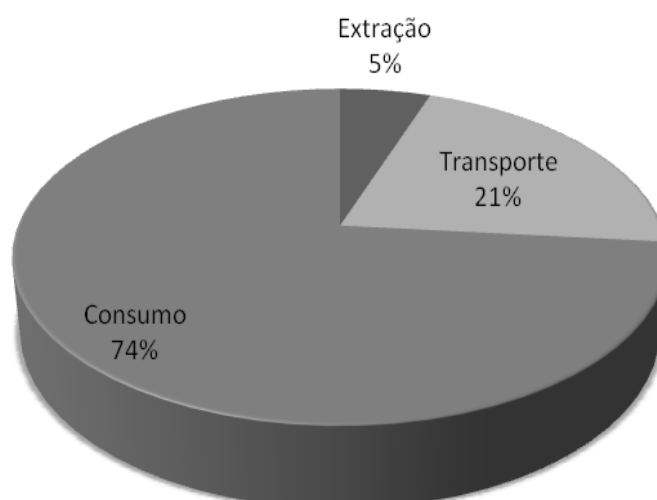


**Figura 1.** Contribuição de fontes de contaminação marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003.

As formas antropogênicas de contaminação do mar por óleo (Figura 2) incluem: descargas crônicas de refinarias e instalações de estocagem; descargas operacionais de navios ao longo das principais rotas de navegação; e acidentes como derramamentos de óleo por navios e ruptura de oleodutos. Também são originadas pela sociedade humana as descargas em rios; descargas difusas de áreas municipais industrializadas; as contaminações advindas da produção de petróleo fora da costa; e pela poluição da atmosfera. Geograficamente, as fontes variam em importância, mas as principais origens são, normalmente, terrestres: refinarias, lixo municipal e lixiviação de solo urbano (GESAMP, 1993).

## ANTROPOGÊNICAS DE ÓLEO NO MAR

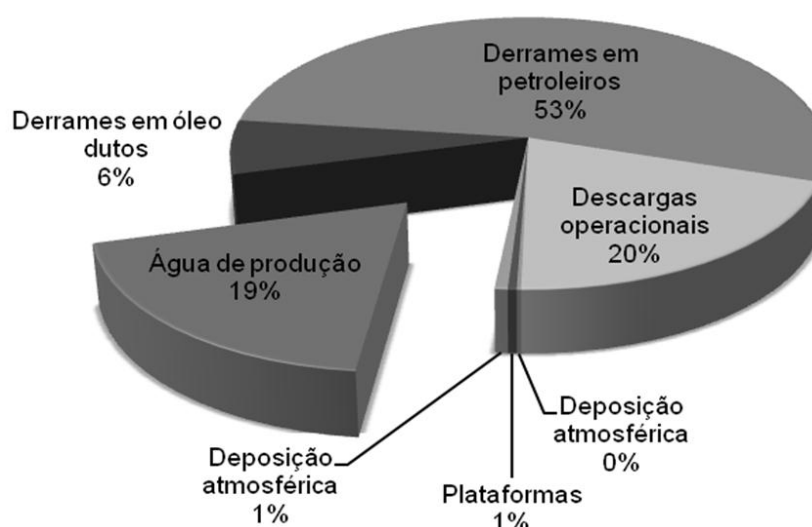
1990-1999 (%)



**Figura 2.** Contribuição de fontes antropogênicas de poluição marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003.

O aprimoramento das medidas de prevenção da contaminação proveniente de operações de rotina de embarcações levou a uma sensível diminuição da poluição provocada por estas fontes (Figura 3), e se acredita que ajudou a diminuir a ocorrência de incidentes de derramamentos.

## FONTES DE ÓLEO NO MAR DE ATIVIDADE PETROLÍFERA



**Figura 3.** Contribuição da atividade petrolífera na poluição marinha por óleo. Fonte: Elaboração própria, a partir de NRC, 2003.

Dentre os desafios atuais para as empresas que atuam no planejamento, na implantação e na operação de empreendimentos de petróleo e gás natural, está a adaptação dos seus planejamentos à conjuntura política e econômica, da qual se destaca a preocupação com o meio ambiente, ficando assim para a indústria um grande desafio a ser resolvido (INT, 2003; MIRAPALHETA *et al.*, 2007).

### **1.1.1. Composição do Petróleo**

Devido as condições ambientais com que ocorreram as transformações químicas e bioquímicas dos compostos orgânicos presentes matriz geradora do petróleo. Cada óleo formado apresentará diferentes características, tanto física como química. Assim, uma definição precisa da composição do petróleo é impossível, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais (SPEERS & WHITEHEAD, 1969; TISSOT & WELTE 1984, apud BÍCEGO *et al.*, 2008).

O petróleo é constituído principalmente de hidrocarbonetos (compostos contendo carbono e hidrogênio), representando aproximadamente 97% da sua composição. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são caracterizados por sua estrutura, dividido em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Em média, o petróleo contém cerca de 80% de hidrocarbonetos alifáticos e 15% de compostos aromáticos (CLARK & BROWN, 1977; NEFF, *et al.*, 2002, apud BÍCEGO *et al.*, 2008). O restante é formado por compostos contendo outros elementos como enxofre, nitrogênio, e oxigênio. O petróleo também pode conter metais traço como níquel, vanádio, cromo, etc.

Dentre os compostos alifáticos saturados presentes no petróleo, pode se encontrar as parafinas (hidrocarbonetos) de cadeia normal de 1 a 78 átomos de carbono, os isoprenóides (cadeias ramificadas) tendo o pristano e o fitano de 19 a 20 átomos de carbono, respectivamente e os naftenos (cíclicos). Dentre os alifáticos há uma classe de grande importância para identificar depósito de petróleo no ambiente, são os terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos, hopanos (triterpanos pentacíclicos) e esteranos, todos estes utilizados como biomarcadores de petróleo.

Os hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo possuem um ou mais anéis benzênicos, dentre estes os mais voláteis (monoaromáticos) são chamados de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e são muito abundantes nos óleos leves (NRC, 2003). Os que possuem 2 ou 3 anéis aromáticos são chamados de



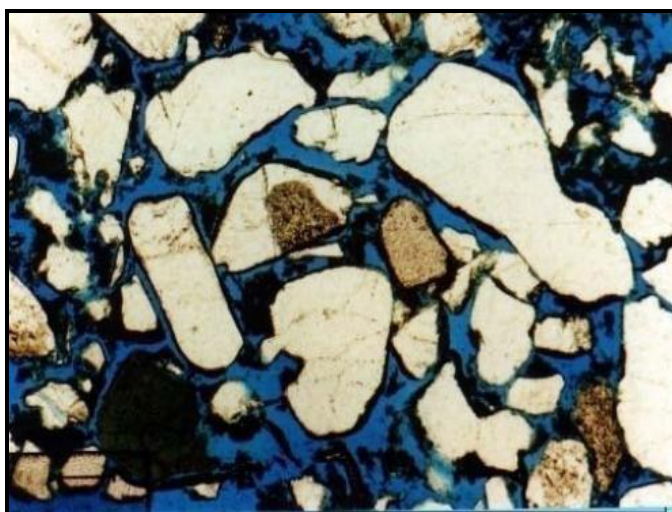
NPD (naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno, incluindo os alquil homólogos), Os policíclicos aromáticos (HPA) contêm pelo menos dois anéis benzênicos e representam em média 7% da composição de um óleo cru. (NRC, 2003).

## 1.2. Água de produção de petróleo

Toda água associada ao petróleo é denominada água produzida (AP), que é o subproduto gerado em maior quantidade durante o processo de exploração e produção. Ela é composta de água conata, água de injeção e/ou a mistura de ambas, e no caso de produção de gás liquefeito de petróleo, água condensada (AZEVEDO *et al*, 1998; LI *et al*, 2006).

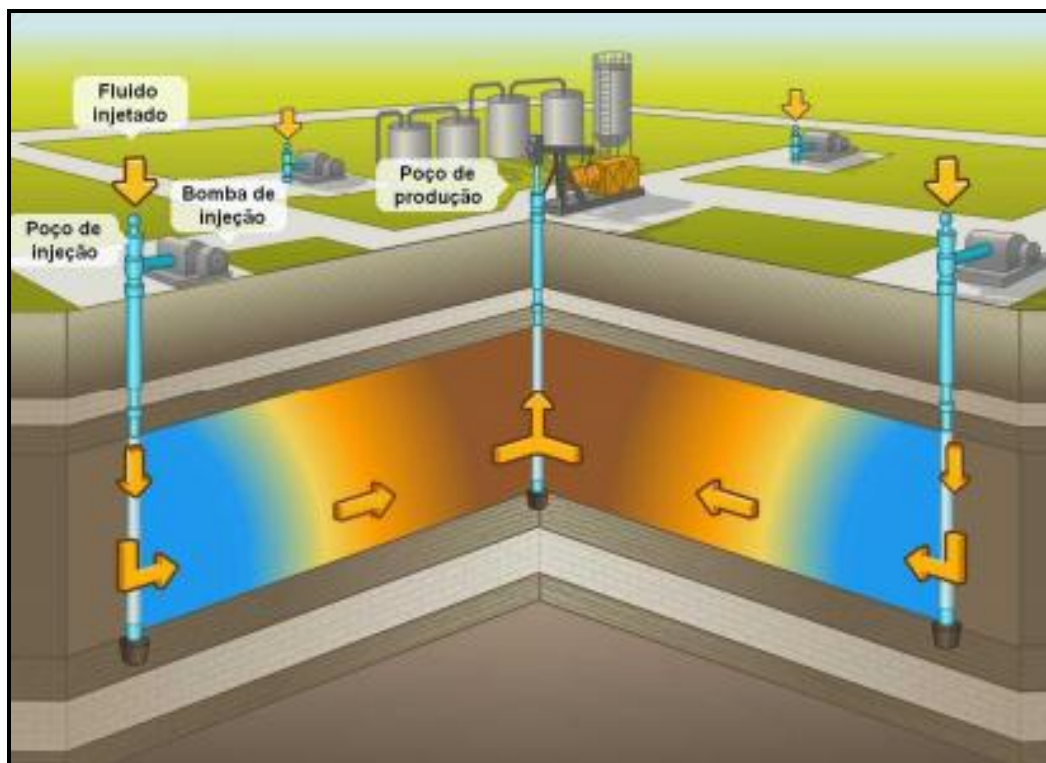
Água produzida normalmente é o resíduo gerado em maior volume durante a produção de petróleo e/ ou gás de poços *offshore* e *onshore*. Maior parte da água produzida é água fóssil (água de formação) que se acumulou ao longo de milhões de anos com os combustíveis fósseis em formações geológicas no fundo da terra (NEFF, *et al.*, 2002). A água ocupa todos os espaços porosos nas rochas sedimentares exceto aqueles que contenham óleo, gás ou betume (GABARDO, 2007).

A Figura 4 mostra um arenito onde os materiais esbranquiçados são os grãos do sedimento, as manchas escuras caracterizam óleo e os espaços azuis evidenciam os poros da rocha onde se encontra a água conata (água de formação).



**Figura 4.** Fotografia de lâmina petrográfica de uma rocha-reservatório (GABARDO, 2007).

A água de injeção é aquela utilizada para assegurar a manutenção da pressão no reservatório, de modo que desloque o óleo existente no poço em direção aos poços produtores (processo chamado de recuperação secundária) (AZEVEDO *et al.*, 1998). A água de injeção pode conter tanto a água de superfície quanto a própria água de formação, após sofrer um processo de tratamento. A Figura 5 mostra um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária.



**Figura 5.** Esquema de um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária (DEBIEN, 2008).

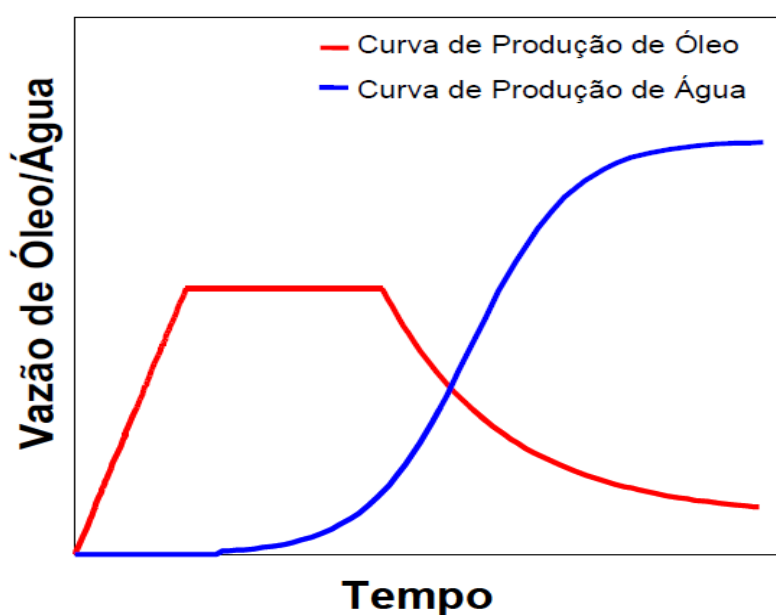
Assim como cada petróleo possui suas características de acordo com sua origem, Silva, 2000, conclui que a água de produção é uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos e sua composição pode variar amplamente dependendo do tipo e idade do campo, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento usado para sua extração. Apresentam, geralmente, partículas de óleo dissolvido e em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais traços e alguns (vezes) radioatividade (SILVA, 2000).

A quantidade de água associada ao petróleo é variável e sempre dependerá de uma série de fatores, como da tecnologia utilizada na extração e das características dos reservatórios (LI *et al.*, 2006). As plataformas de gás tendem a produzir um

volume menor de AP, porém, com altas concentrações de contaminantes orgânicos, enquanto que as plataformas de óleo geralmente produzem altos volumes. Na maioria dos campos de petróleo, o volume de água chega a ser dez vezes maior do que o volume de hidrocarbonetos produzidos (STEPHENSON, 1992 apud LI *et al*, 2006; GABARDO, 2007).

Enquanto muitos campos de gás descarregam menos de 10 m<sup>3</sup> de água por dia, a maioria dos campos produtores de óleo descarrega centenas ou até mesmo milhares de m<sup>3</sup> de água por dia (OGP, 2005).

A Figura 6 mostra uma curva típica de produção de óleo e água de produção. Essas curvas dependem fortemente das características dos reservatórios, dos fluidos, do número e tipo de poços, intervalo de completação, cronograma de entrada dos poços, inclusão de sistema de injeção de água ou gás, fatores econômicos, entre outros.



**Figura 6.** Curva típica de produção de Óleo e Água (CEPEMAR, 2004).

A água produzida que inicialmente representava um volume pequeno em relação quantidade de petróleo extraído, apresenta-se, ao passar do tempo, em maior volume e em ascendência. É evidente a produção cada vez maior de água em campos de petróleo a medida que eles vão ficando maduros. O tratamento ou descontaminação dessa água tem motivado inúmeras pesquisas, em busca de métodos cada vez mais eficientes e compactos, que demandem menores áreas de instalação e custos (CEPEMAR, 2004).

### 1.2.1. Composição da Água de Produção

Os compostos que normalmente compõem a água de produção são: óleo disperso e dissolvido; sais minerais dissolvidos; sólidos oriundos da corrosão; graxas e asfaltenos; produtos químicos adicionados para prevenir e/ou tratar problemas operacionais, tais como biocidas, anti-incrustantes, antiespumantes e inibidores de corrosão; e gases dissolvidos, incluindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . O descarte da água de produção no oceano é de grande preocupação ambiental devido ao seu alto potencial de toxicidade e bioacumulação, particularmente os metais e hidrocarbonetos dissolvidos (NEFF, *et al.*, 2002).

#### 1.2.1.1. Compostos Inorgânicos

Os componentes inorgânicos da AP semelhantes aos encontrados na água do mar, entretanto, a salinidade pode variar chegando a ser até quatro vezes maior (THOMAS, 2001) e frequentemente são encontrados entre 100.000 e 300.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos (GABARDO, 2007; TEIXEIRA, 2007), sendo que o NaCl corresponde a 80% deste total (TELLEZ *et al.*, 1995).

As AP são constituídas por diversos tipos de cátions tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e ânions como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , sendo que estes íons são responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas (CAMPOS, 2000). A concentração destes íons depende da origem do campo produtor, por exemplo, ao que se refere à Tabela 2.

Metais em água produzida normalmente diluir para concentrações de fundo na água do mar a poucos metros do ponto de descarga, assim, geralmente, não contribuem para o risco ecológico de descarte de água produzida para o oceano (NEFF, *et al.*, 2002).

**Tabela 2.** Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas.

Característica	Faixa de Resultado (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1,020	1,125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.318	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonato	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	<0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	<0,01	0,01
Chumbo	<0,01	0,07
Cobre total	<0,01	0,20
Níquel	<0,01	0,04
Zinco	<0,01	2,42
TOG	100	500

Fonte: Adaptação de GOMES, 2009.

### 1.2.1.2. Compostos Orgânicos

Os alifáticos mais leves ( $<C_5$ ) são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil (STEPHENSON, 1992).

Os hidrocarbonetos dissolvidos contendo de 10 a 34 carbonos têm sido determinados na faixa de 0,606 a 2,677 mg/L em água produzida do Golfo do México (STEPHENSON, 1992). No Brasil os valores encontrados na literatura referente às concentrações de alifáticos em água produzida da Bacia de Campos encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Concentração de alifáticos na água produzida da Bacia de Campos - RJ.

Compostos alifáticos	Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )
Decano	0,200
Hexadecano	0,160
Icosano	0,799
penta-icosano	1,904

Fonte: CAMPOS *et al.*, 2002.

A toxicidade e a solubilidade de tais componentes é relativamente baixa, portanto, sua principal contribuição é para o total de carga orgânica (AZEVEDO, 1998).

A faixa de concentração de substâncias aromáticas individuais em água produzida depende sobre a natureza do reservatório (seja petróleo, gás ou gás condensado) com as maiores concentrações de substâncias individuais no BTEX e grupos de NPD.

Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos na água produzida tratada são atenuadas rapidamente no mar por diluição e também, no caso de BTEX e NPD, por evaporação. Para os últimos grupos, os fatores de diluição de 50.000 a 150.000 foram encontrados dentro de 20 a 50 metros do ponto de descarga. Para os HPA mais pesado foram medidos taxas de diluição de 1000 a 5000.

Além disso, BTEX e os compostos mais leves NPD (naftalenos) também degradam rapidamente em ambiente marinho. Os compostos passarão para organismos marinhos, embora eles possam acumular-se em níveis tróficos inferiores, os vertebrados, incluindo peixes, possuem mecanismo de desintoxicação que quebram os compostos aromáticos.

Os compostos aromáticos mais leves têm alta solubilidade em água, como mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Solubilidade de alguns compostos aromáticos em água.

Compostos		Solubilidade (mg. L <sup>-1</sup> )
BTEX	Benzeno	1700
	Tolueno	530
	Etilbenzeno	170
	Xileno	150
HPA	Naftaleno	30
	1-metil-naftaleno	28
	1,3-dimetil-naftaleno	8
	Fenantreno	2
	Criseno	0,002

Fonte: THE MERCK INDEX, 1983.

Na Tabela 5 são apresentadas as concentrações de BTEX e HPA em AP da estação de Bonsucesso, na cidade de Carmópolis/SE.

**Tabela 5.** Concentração de BTEX e HPA em água produzida (instalação de óleo *onshore*) na estação de Bonsucesso/SE.

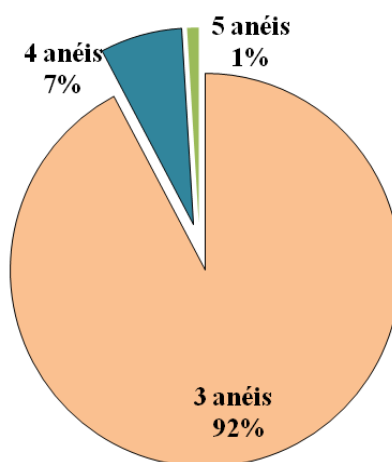
Compostos		Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )
BTEX	Benzeno	1,397
	Tolueno	1,263
	Etilbenzeno	0,148
	o-xileno	0,096
HPA	Naftaleno	0,010
	Pireno	0,009
	Fluoranteno	0,004
	Fenantreno	0,002
	Antraceno	0,001
	Criseno	0,008

Fonte: DÓREA *et al.*, 2007.

Em AP proveniente da Bacia de Campos RJ, a concentração média encontrada de benzeno, tolueno e o-xileno foram respectivamente 1,318 mg/L, 0,990 mg/L e 0,135 mg/L e para o naftaleno e antraceno os valores foram de 0,106 mg/L e 0,824 mg/L (CAMPOS *et al.*, 2002).

O benzeno é considerado carcinogênico por diversas organizações, tais como a *International Agency of Research of the Câncer (IARC)* e a *Environmental*

*Protection Agency (EPA)* (SILVA *et al*, 2009). Os HPA são tóxicos, possuem alto potencial de bioacumulação e suas concentrações individuais na AP diminuem com o aumento do número de anéis. Na Figura 7 encontra-se distribuição típica.



**Figura 7.** HPA na água produzida (OGP, 2005).

#### 1.2.1.3. Aditivos Químicos

Além dos compostos naturais presentes em AP, vários tipos de produtos químicos são adicionados durante o processo de produção de petróleo. Estes produtos, geralmente chamado de aditivos, desempenham funções muito importantes. Pode-se classificar o uso dos aditivos em três categorias: produção, processamento de gás e estimulação e manutenção do poço (STEPHENSON, 1992).

A quantidade e o tipo de produtos químicos requeridos variam de plataforma para plataforma. Enquanto alguns desses produtos são compostos puros, como o metanol, outros consistem de muitos componentes dissolvidos em um solvente ou em uma mistura de solventes (CAMPOS, 2000).

Na Tabela 6 encontram-se os principais aditivos utilizados na produção de petróleo e que podem estar presentes na AP.



**Tabela 6.** Aditivos encontrados em águas produzidas.

Aditivos	Produção de óleo (mg/L)		Produção de gás (mg/L)	
	Média	Faixa	Média	Faixa
Inibidor de corrosão	4	2 a 10	4	2 a 10
Anti - incrustante	10	4 a 30	-	-
Demulsificante	1	0,1 a 2	-	-
Polieletrólito	2	0 a 10	-	-
Metanol	-	-	2.000	1.000 a 150.000
Glicol	-	-	1.000	500 a 2.000

Fonte: CAMPOS, 2002.

### 1.2.2. Efeitos do óleo no ambiente marinho

Quando o petróleo ou alguns dos seus derivados são introduzidos ao ambiente marinho, primeiramente, ocorre o espalhamento destes pela superfície da água e o seu transporte pelos ventos, correntes marítimas e ondas. Os compostos que possuem baixa massa molecular logo são evaporados dependendo das condições de temperatura e estado do mar. Dependendo do tipo de óleo derramado a evaporação é o processo mais importante para a perda de massa do óleo sobre o mar. Óleos leves, 75% do seu volume derramado é perdido por evaporação; e óleo médio 40% (NRC, 2003). O óleo que se emulsificou com a água pode conter de 20 a 80% de água, então a partir daí uma pequena fração do óleo consegue se solubilizar na água, todavia, esta pequena fração é importante por causa dos efeitos tóxicos nos organismos.

A complexidade da composição química do petróleo dificulta a avaliação dos efeitos biológicos nos organismos. Geralmente, quanto maior for o peso molecular do composto, maior será a toxicidade. Entretanto, na água, os compostos com o menor peso molecular causam mais danos devido à maior solubilidade e, portanto, maior disponibilidade.

Os efeitos das descargas, tanto acidentais como crônicas, são estudadas em ecossistemas, organismos e processos biológicos. A poluição crônica pode ameaçar algumas espécies, principalmente, as com baixa taxa de reprodução, além de afetar o ser humano pela ingestão de peixes e outros animais marinhos que constituem fonte de alimentação, uma vez que os hidrocarbonetos são considerados cancerígenos. Animais sedentários em águas rasas como as ostras, mexilhões e

mariscos que rotineiramente filtram grandes volumes de água do mar para extrair alimento, comumente encontram-se contaminados por compostos de petróleo. Mesmo que estes contaminantes não causem algum perigo imediato, sua presença pode gerar um paladar desagradável para serem consumidos pelo homem.

Os impactos ambientais podem diferenciar-se em função de fatores que afetam a distribuição do óleo derramado, composição, degradação e persistência e, consequentemente, sua biodisponibilidade.

As duas vias principais nas quais o óleo causa impactos nos organismos marinhos são os efeitos físicos resultantes do recobrimento e os efeitos químicos associados à toxicidade dos compostos presentes. Todos os impactos observados são resultantes de um e / ou de outro efeito. É importante ressaltar que os efeitos não são excludentes, pois podem ocorrer simultaneamente em um vazamento de óleo. A diferença está concentrada na combinação entre densidade e toxicidade do óleo vazado e sua variação com o tempo. Nos óleos de alta densidade, o efeito físico de recobrimento é predominante, enquanto que nos óleos de baixa densidade, o efeito químico é o mais representativo (BÍCEGO *et al.*, 2008).

Entre os componentes mais tóxicos estão o benzeno, o tolueno, etilbenzeno e o xileno. Estas substâncias apresentam considerável solubilidade em água (especialmente o benzeno), o que torna os organismos marinhos mais vulneráveis, uma vez que absorvem estes contaminantes pelos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado. Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido à sua elevada solubilidade e consequente biodisponibilidade (GESAMP, 1993).

Os HPA são mais resistentes a biodegradação microbiológica e bastante estáveis no ambiente. São fortemente adsorvidos nos sedimentos, persistindo por muitos anos no ambiente. Estes compostos são especialmente tóxicos e potencialmente carcinogênicos ao homem e aos organismos marinhos.

Segundo GESAMP (1993), há fortes evidências que os HPA são capazes de causar câncer nos peixes e moluscos. Distúrbios no fígado, no sistema imunológico, leucemia, câncer e tumores no pulmão e estômago são alguns dos efeitos reportados destes compostos.

### 1.2.3. Técnicas disponíveis para o tratamento de Água de Produção

As técnicas e as tecnologias utilizadas pela indústria do petróleo vêm se modificando ao longo do tempo no tratamento da água de produção. A conformidade das normas legais que vêm se tornando mais rígidas no controle dos parâmetros de descarte do efluente para proteger o meio ambiente, ou até mesmo por iniciativa da própria indústria pela necessidade de obter níveis mais consistentes de desempenho e, assim, melhorar a eficiência operacional.

#### 1.2.3.1. Tratamento convencional

Existem vários processos para separação óleo/água. A escolha do método adequado é função das características do efluente: tamanho das gotas de óleo dispersas, teor de sólidos suspensos e concentração de óleo (GOMES, 2009).

As principais tecnologias utilizadas, ou em fase de avaliação, para o tratamento de água de produção são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Tecnologias atuais de tratamento de água de produção (OGP, 2002).

Tipo de tecnologia	Pode ser usada para remoção de:			
	Óleo Disperso	BTEX	NPD	HPA
<b>Separação física</b>				
Flotação	Sim	Não	Não	Certa quantidade
Sparging (pulverização)	Sim	Não	Não	Certa quantidade
Coalescência	Sim	Não	Não	Certa quantidade
<b>Separação elevada</b>				
Hidrociclones	Sim	Não	Não	Certa quantidade
Hidrociclones + coalescência (Pect-F, Mare's Tail)	Sim	Não	Não	Certa quantidade
Centrifugas	Sim	Não	Não	Certa quantidade
<b>Novas tecnologias alternativas</b>				
Absorção (polímeros, MPPE, argila)	Sim	Sim	Sim	Sim
Adsorção (carvão ativado, fibras natural)	Sim	Sim	?	?
Hidrociclones + extração de solventes (C-Tour)	Sim	Não	Sim	Sim
Membranas	Sim	Sim	Sim	Sim
Arraste de vapor (Steam Stripping)	Não	Sim	Não	Não
Biodegradação (aeróbica)	Sim	Sim	?	?
PWRI ( <i>Produced water re-injection</i> )	Sim	Sim	Sim	Sim

Como esperado, algumas destas tecnologias somente irá remover o óleo disperso na água de produção, algumas também são capazes de remover e reduzir os componentes aromáticos. Contudo, para qualquer uma das tecnologias os compostos só estarão, na verdade, removidos da fase líquida e removidos para qualquer outra fase dependendo da tecnologia empregada. Além disso, o desempenho alcançado por cada sistema vai depender muito das variáveis do processo em cada instalação.

### **1.2.3.2. Tratamento não convencional**

Métodos convencionais são frequentemente pouco eficientes para o tratamento da água produzida. Qualquer processo que requer filtração, floculação ou adsorção, produz mais resíduos oleosos concentrados, o que dificulta a disposição.

Processos como os oxidativos avançados, apresentam-se como uma alternativa bastante atrativa para tratamento ou pré-tratamento de efluentes oleosos (MORAES *et al.*, 2004).

As frações do petróleo, solúveis em água, podem absorver luz em diferentes comprimentos de onda e sofrer transformações fotoquímicas, causando mudanças na composição e nas propriedades físicas dos compostos expostos à luz. Estas alterações são descritas da seguinte maneira:

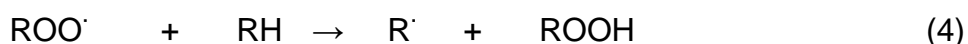
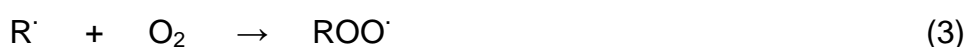
a) A fração solúvel do petróleo aumenta significativamente na presença de luz, compostos polares são formados devido à fotooxidação do filme de óleo na superfície da água e passam para a coluna d'água.

b) Uns dos produtos da fotooxidação podem ser compostos tensoativos que afetam as propriedades de espalhamento do óleo na água.

c) Mudança na viscosidade: BERRIDG *et al.* (1987) citados por ZIOLLI, (1999), foram os primeiros a sugerir que óleos viscosos apresentam comportamentos diferenciados em relação aos óleos menos viscosos no processo de fotooxidação. O óleo pode na realidade contrair-se ao invés de esparramar-se, após o início da fotooxidação. Óleos viscosos diminuem o diâmetro do filme sobre a água quando sofrem irradiação devido a formação de produtos na interface óleo-ar que possuem dificuldade de se difundir através da camada de óleo viscosa e ser removida da interface óleo-ar para a coluna d'água. O acúmulo destes produtos na

superfície do óleo leva a um processo de polimerização causando um aumento da tensão interfacial óleo-ar e consequentemente de óleo.

As reações fotoquímicas podem ser diretas, onde substâncias com cromóforos ativos sofrem fotólise direta, ou indireta, quando espécies no estado excitado de algumas moléculas transferem energia ou elétrons para outros compostos. O mecanismo de fotooxidação pode afetar a toxicidade dos compostos de petróleo (Equações 2, 3, 4 e 5), uma vez que são esperados produtos diferentes se o processo envolver oxigênio singlete ou radicais livres (ZIOILLI, 1999).



As reações via radicais podem ocorrer tanto por meio da formação direta do radical a partir do composto a ser degradado por sua interação com a radiação, ou por meio de um iniciador (Equação 6).



Esses processos (POA) têm como característica a transformação da grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxilas. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, como é apresentado na Tabela 8. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA, 2002).

**Tabela 8.** Potencial redox de alguns oxidantes.

<b>Espécie</b>	<b>Potencial redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxíla	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA, C. P. A. B. 2002.

#### 1.2.4. Fotólise direta com ultravioleta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

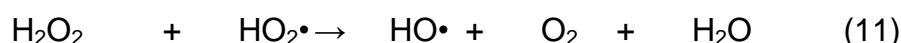
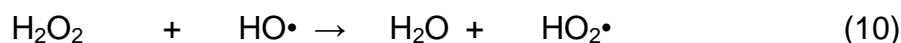
O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existem, e com poder oxidante superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através de catálise, pode ser convertido em radicais hidroxíla que têm poder oxidante inferior apenas ao flúor. Os agentes catalíticos mais comumente empregados para conversão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em OH• são: Fe<sup>+2</sup>, luz UV e semicondutores (DANTAS, 2005).

A radiação ultravioleta (UV) pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações, gerando radicais livres. Entretanto, usualmente, esta decomposição ocorre a velocidades muito baixas. Já a combinação de luz UV com um agente oxidante é sempre mais eficiente do que apenas a utilização de radiação UV ou do oxidante sozinho.

A combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com radiação UV é um dos modos mais simples de se produzir radicais hidroxílas. O mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxíla com um rendimento de dois •OH para cada molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 7), mas é bom lembrar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 8).



Segundo HUANG *et al* (1993) e LEGRINI *et al* (1993), os radicais Hidroxíla gerados atacam o substrato S (Equação 9) oxidando-o, ou atacam o próprio peróxido de hidrogênio levando a formação de radicais hidroperoxíla, HO<sub>2</sub>• (Equações 10, 11).



Pode ser observado, na Equação 10, o peróxido de hidrogênio atuar também como sequestrador de radical hidroxila (HO•), formando o radical peroxíla (HO<sub>2</sub>•), o qual apresenta um menor potencial de redução (E°=1,42V) que o radical hidroxíla (HO•), E°=2,730 V, prejudicando a eficiência do processo de degradação do reagente de Fenton, mas não o processo de degradação de forma geral.

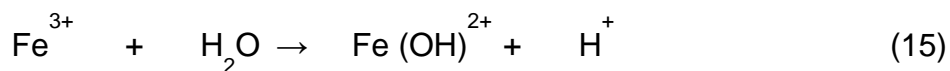
A estabilidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varia em função do pH e da temperatura. Em maiores temperaturas há o favorecimento da sua decomposição (AGUIAR *et al.*, 2007); em pH básico, também há a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 12).



#### 1.2.5. Foto Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV)

A produção de radical hidroxíla com o reagente Fenton pode ser aumentada quando combinada com a radiação UV, pois, além da geração de radicais pela reação entre o Fe<sup>2+</sup> e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 13), onde ocorre a inconveniente oxidação do Fe<sup>2+</sup> pelo HO• (Equação 14), há também a geração de HO• pela fotólise do complexo Fe (OH)<sup>2+</sup>, em pH ácido, conforme as Equações 15 e 16 (RIGG *et al.* 1954; MUNTER, 2001; apud FRANK, 2004). A reação entre o Fe<sup>2+</sup>, formado na Equação 16, e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 13) permite uma contínua fonte de HO•, o que torna o processo Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV capaz para destruir compostos não biodegradáveis.





Então, a radiação acelera a taxa de degradação dos poluentes no processo foto-Fenton, sendo que, este ocorre, inclusive, em comprimentos de onda maiores do que 300 nm. Estas reações são dependentes do  $\lambda$  da radiação, visto que, o rendimento quântico da produção de  $\text{HO}\cdot$  e a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  diminuem com o aumento do  $\lambda$ . O rendimento quântico da produção de  $\text{HO}\cdot$  é 0,14, em 313 nm, e 0,017, em 360 nm (FAUST & HOIGNE, 1990, apud FRANK, 2008).

O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, as relações  $[\text{Fe}^{+2}]$ ,  $[\text{Fe}^{+3}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxílas.



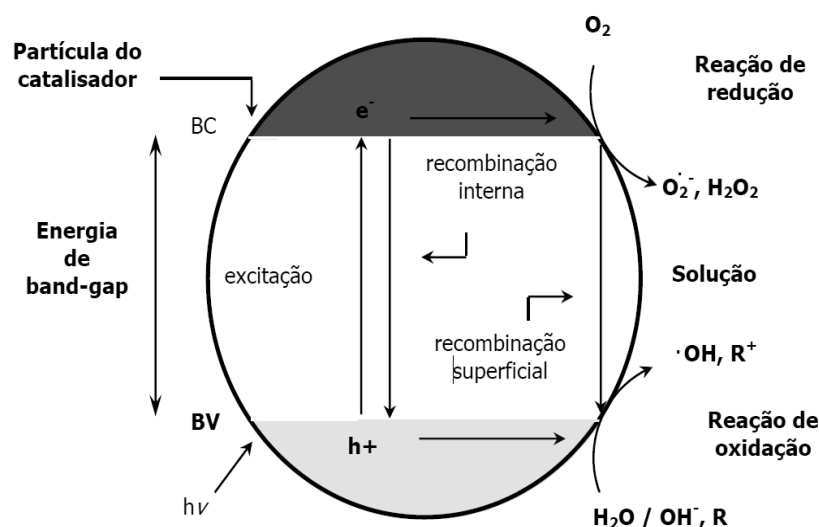
No que diz respeito à cinética da reação, os estudos realizados anteriormente estão condicionados quer pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente e pelas condições em que se realiza a oxidação (AGUIAR *et al.*, 2007).

No entanto, é consensual que a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido e de ferro influenciam a velocidade de reação. Vários estudos indicam que a reação global com reagente de Fenton é de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico no efluente (AGUIAR *et al.*, 2007; GUEDES, 1998).

#### **1.2.5.1. Sistema Fenton Heterogêneo**

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. As reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS *et al.*, 1989). Entre essas duas regiões, existe a zona de “*band-gap*”. A energia de “*band-gap*” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia. Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semiconductor é ilustrado na Figura 8



**Figura 8.** Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. FONTE: Suri et al. 1993.

Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com processo Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de catalisadores que estejam presentes em fase sólida (MOURA *et al.*, 2005; CUZZOLA *et al.*, 2002).

O desenvolvimento de sistemas Fenton heterogêneos como uma alternativa ao processo tradicional tem recebido considerável interesse da área acadêmica. Visto que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso, como sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, a possibilidade de precipitação do metal pode ser descartada (GUIMARÃES, 2007).

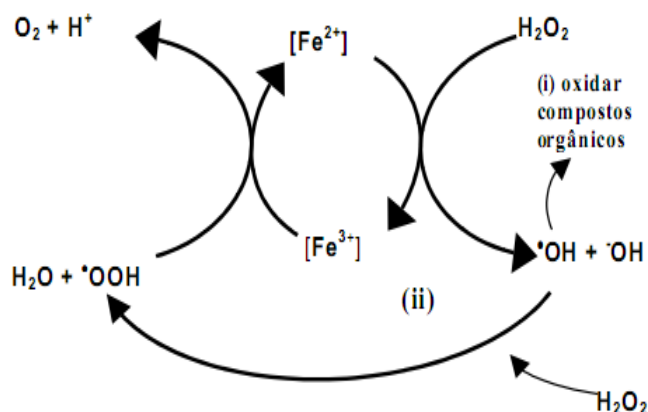
As reações envolvendo a formação de radical hidroxila catalisada por compostos de ferro sólido, tais como goethita (OLIVEIRA *et al.*, 2008), hematita (VALENTINE, 1998), magnetita (LELIS, 2003), ferridrita (KWAN, 2003) e hidróxidos de ferro, suportados ou não em carvão ativado, sílica e alumina (WATTS, 1999) têm recebido atenção especial por partes dos pesquisadores devido às vantagens em relação ao processo homogêneo clássico envolvendo sais solúveis de ferro.

Algumas dessas vantagens em relação aos óxidos de ferro magnéticos são: facilidade na separação do catalisador após tratamento do efluente; não necessita das etapas de acidificação (para pH = 3,0) e posterior neutralização, evitando assim a geração de lodo e o sistema pode ser reciclado/regenerado pela redução do  $Fe^{3+}$  superficial (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Além das vantagens citadas e devido ao comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e baixo custo, o ferro tem sido usado extensivamente para aplicações tecnológicas, sobretudo relacionadas as reações catalíticas (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Recentemente, alguns pesquisadores desenvolveram um novo sistema Fenton heterogêneo, baseado em óxidos de ferro do tipo  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , onde  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$  ou  $\text{Mn}$  (LELIS *et al.*, 2003) e compósitos envolvendo as espécies  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (DANTAS *et al.*, 2006), que se mostraram altamente eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou mesmo  $\text{O}_2$ .

Os mecanismos de formação dos radicais são os mesmos tanto para o sistema Fenton homogêneo quanto o heterogêneo, apenas muda a fase em que se encontra o catalisador. Esses mecanismos podem ser descritos como a interação entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o ferro formando o radical hidroxila ou o radical hidroperoxido (GONÇALVES, 2006), como pode ser observado na Figura 9.



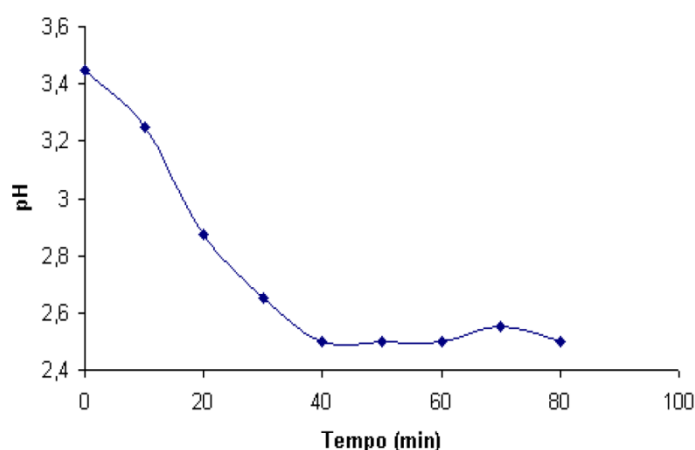
**Figura 9.** Esquema de formação dos radicais no sistema Fenton heterogêneo (GONÇALVES, 2006).

#### 1.2.6. Fatores que afetam a eficiência da degradação Fenton

A reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução, conforme é observado nas Equações 14 e 15 pela geração do íon hidroxila. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o  $\bullet\text{OH}$ .

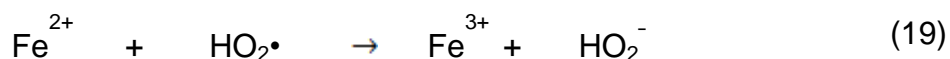
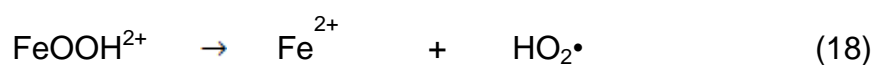
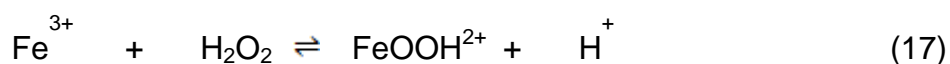
A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH (entre 2,5 e 3,0) proporciona uma máxima eficiência de degradação (KUNZ *et al.*, 2002; CUNHA *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRITTO & RANGEL, 2008).

Um exemplo de evolução do pH ao longo da reação, no caso de este não ser controlado, pode ser observada na Figura 10 (FLAHERTY *et al.* 1992, apud CASTRO & FARIA, 2001).



**Figura 10.** Evolução típica do pH ao longo da reação em reator fechado (FLAHERTY *et al.* 1992, apud CASTRO & FÁRIA, 2001).

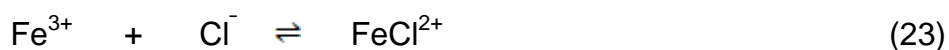
Os íons férricos formados podem decompor o peróxido, cujos passos também são dependentes do pH, como mostrado na Equação 17 a 20, formando íons ferrosos e radicais:



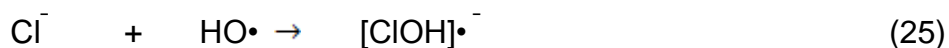
Tal como ocorre na fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Equação 10), o peróxido de hidrogênio também pode atuar como sequestrador de radical hidroxila. Isso ocorre na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, pois neste caso a concentração do cátion ferroso no meio é baixa em relação à de ferro (III) uma vez que a reação entre o cátion férrico e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 17) é muito mais lenta que a decomposição de peróxido na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 13).

Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20 - 70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante. Outros como  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  diminuem a eficiência do processo, pois, agem como sequestradores dos radicais hidroxila em solução aquosa (LEGRINI *et al.*, 1993).

A salinidade reduz a eficiência do processo de degradação de poluentes (MORAES *et al.*, 2004). Segundo BACARDIT *et al.* (2007), a presença de íons inorgânicos, como cloreto ou sulfato, podem reduzir a eficiência do processo de oxidação baseado no radical hidroxila. Tais ânions podem capturar o radical hidroxila, produzindo radicais aniônicos menos reativos, que podem reagir com o peróxido de hidrogênio. A interação do cloreto no mecanismo Fenton, pode ser devido a complexação de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{Cl}^-$ , conforme as Equações de 21 a 24.



Ou captura do radical hidroxila na Equação 25, que pode promover a geração de radicais  $[\text{ClOH}]^{\bullet-}$ , que são menos reativos que o radical hidroxila:



MACHULEK *et al.*, (2007) estudaram o efeito de ânions cloreto no processo foto Fenton, atuando no controle do pH do meio reacional para contornar o efeito negativo dos íons  $\text{Cl}^-$ . Verificou-se experimentalmente que mantendo o pH 3,0 durante a reação, a eficiência do processo praticamente não se altera. Para outros valores de pH, a interferência do ânion é muito prejudicial ao processo Fenton.

A eficiência de degradação de compostos não depende apenas das variáveis como concentração de reagentes e produtos, pH e temperatura, mas também das características do reator (RODRIGUEZ *et al.* 2002, apud FRANK, 2008). Os principais fatores intervenientes no desempenho de fotorreatores são o aproveitamento energético da radiação e, no caso do processo de fotocatalise heterogênea, a disposição do catalisador.

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, todas com emissão de radiação UV. Estas lâmpadas são dispostas usualmente de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível. Para isso muitos

reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou são construídos de forma cilíndrica e com paredes internas de material refletor. Quando a luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida e/ou refletida de forma especular ou difusa. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química da molécula. Isto implica que deve haver uma sobreposição entre a gama de comprimentos de onda de excitação que é absorvida pela matéria em seu estado inicial. Em consequência, para tal fim, o espectro de absorção e a distribuição da energia espectral da fonte luminosa devem ser conhecidos (RODRIGUEZ *et al.* 2002, apud FRANK, 2008).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi investigar a utilização da fotocatalise heterogênea ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) com reator de luz artificial para a redução de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas salinas e oleosas através de um tratamento baseado na reação de foto Fenton, utilizando magnetita pura e magnetita dopada com cobalto.

Os objetivos específicos são:

- Verificar a influência do aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em reação de decomposição de hidrocarbonetos por meio da redução do TOG;
- Reduzir a concentração do TOG presente na água produzida a níveis aceitáveis pela legislação;
- Investigar o uso de magnetitas sintéticas pura e dopada com cobalto em reação de foto Fenton heterogêneo através da degradação do TOG presente em águas oleosas de alta salinidade;
- Comparar a eficiência da magnetita na degradação do composto orgânico.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado por etapas, que se encerra em:

#### **ETAPA 1: Síntese e caracterização das magnetitas pura e dopada com cobalto.**

Os materiais escolhidos para serem usados como catalisadores na reação Fenton heterogêneo foram as magnetitas sintéticas pura e dopada. As magnetitas sintéticas pura e dopada foram preparados por co-precipitação e caracterizados por análises químicas, Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer.

#### **ETAPA 2: Preparo de água salina oleosa (Água produzida sintética - APS)**

A água salina oleosa foi preparada no Laboratório de Águas/Labpetro do Departamento de Química - UFES com objetivo de simular uma água de produção. Esta etapa foi necessária devido a grande flutuação de óleos e graxas das águas produzidas reais que o laboratório recebe para análise, como também a gama de compostos que faz parte da composição deste tipo de água, o que impossibilita o estudo isolado dos parâmetros envolvidos no processo de tratamento.

#### **ETAPA 3: Concepção e construção do fotorreator.**

Neste trabalho foi construído no laboratório de acordo com a necessidade e materiais disponíveis, um fotorreator do tipo cilíndrico.

#### **ETAPA 4: Ensaios Oxidativos**

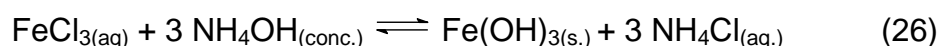
Os ensaios oxidativos foram conduzidos variando a concentração de peróxido de hidrogênio em três níveis: 250, 500 e 1000 mgL<sup>-1</sup> – reagente formador dos radicais peróxila. Estes radicais foram produzidos no sistema fotorreator de forma direta, utilizando a radiação UV, proveniente das lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W e 250W. E indiretamente pelo processo foto Fenton heterogêneo, no qual os radicais hidroxila são gerados pela foto ativação do catalizador.



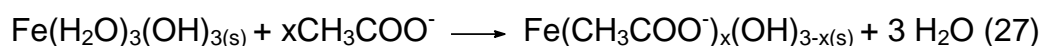
### 3.1. Síntese e caracterização de magnetitas

#### 3.1.1. Síntese de precursores de Magnetitas

A síntese de magnetitas (Equação 26) utilizadas neste trabalho segue a metodologia proposta por Abreu Filho *et al* (1987), no qual o hidróxido férrico é inicialmente formado a partir de uma reação de precipitação entre cloreto férrico e hidróxido de amônio (LELIS, 2003).



Na Equação 27 o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formado é lavado com solução de acetato de amônio. A finalidade é de promover a ligação do íon acetato com o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e formar o sólido hidroxoacetato férrico ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x(\text{s})}$ ) (LELIS, 2003).



O hidroxoacetato férrico é separado da solução de acetato de amônio por centrifugação para posteriormente ser convertido em magnetita.

Foram adicionados 50 mL de solução hidróxido de amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em uma solução contendo 17,5 g de cloreto férrico hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sob agitação constante. A solução resultante foi mantida sob agitação por mais 15 minutos e, em seguida, foi realizada a centrifugação a 3.000 rpm por 5 minutos. O gel obtido foi lavado com solução de acetato de amônio 10% (m/v), sendo desprezado o sobrenadante. Este procedimento de centrifugação e lavagem do gel foi repetido por mais 5 vezes. O gel foi levado à estufa a 80 °C até a sua secagem completa. Em seguida, foi pulverizado em gral e passado em peneira 250 mesh para homogeneização.

A síntese das magnetitas dopadas com cobalto foi realizada a partir da dissolução de cloreto férrico hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e de cloreto de cobalto hexa-hidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada usando proporções diferentes dos reagentes. O restante do procedimento é exatamente igual ao do precursor da magnetita pura.

### 3.1.2. Conversão dos precursores de Magnetitas

A conversão da magnetita pura e dopada com cobalto foi realizada a partir da decomposição térmica do hidroxacetato férrico  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x}]$ . O sólido obtido foi transferido para um balão de síntese, em atmosfera de  $\text{N}_2$ . O balão foi acoplado a outro balão de borracha, que permitiu a expansão do gás durante o aquecimento na mufla. O sistema foi fechado, não permitindo a contaminação por oxigênio. O balão foi então levado para o aquecimento do precursor à temperatura de aproximadamente  $430^\circ\text{C}$  em mufla previamente aquecida, durante duas horas (LELIS, 2003).

### 3.1.3. Caracterização de Magnetitas

#### a) Análise química

As análises químicas foram feitas segundo métodos padrões descritos por JEFFERY e HUTCHISON (1981). A dissolução da amostra foi feita a quente com 20 mL de ácido clorídrico (1:1), em atmosfera de  $\text{N}_2$  e titulados com solução de dicromato de potássio. Esse método se destina à análise do íon  $\text{Fe}^{2+}$ . O ferro total também foi determinado por dicromatometria, após redução do  $\text{Fe}^{3+}$ . A quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  presente foi determinada pela diferença entre o ferro total e o  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons  $\text{Co}^{2+}$  foram determinados pela técnica espectrofotométrica ICP OES (Optima DV 7000 Perkin Elmer).

#### b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias foram obtidas em um microscópio *Noran Instruments*, sendo a reação de aceleração 15KV. A amostra foi colocada sobre a superfície de suporte e posteriormente o material foi coberto com uma finíssima camada de ouro, com o objetivo de melhorar a imagem.

#### c) Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um espectrômetro de Raios X – Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), e uma variação angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $1^\circ$ , e tempo de integração de 1 minuto por ponto, utilizando NaCl como padrão interno. Os dados

obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

As análises por Difractometria de Raios-X foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, em Minas Gerais.

#### d) Espectroscopia Mössbauer

As amostras foram diluídas com sacarose na proporção 1:2 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores.

As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico ( $\alpha\text{Fe}$ ). Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura do ambiente ( $\approx 298\text{ K}$ ), a uma velocidade máxima de aproximadamente  $10\text{ mm s}^{-1}$ . Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se programa de ajuste NORMOS. As análises por Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Departamento de Química da UFMG, em Minas Gerais.

### 3.2. Preparo da água salina oleosa

A água salina oleosa (água produzida sintética) foi preparada utilizando cloreto de sódio comercial, cloreto de magnésio P.A. e cloreto de cálcio P.A. (10:1) para o preparo da salmoura, obtendo uma concentração final aproximada de  $100.000\text{ mg/L}$  de cloreto. Foi utilizada água destilada e deionizada no preparo da salmoura.

O petróleo selecionado foi adicionado a essa salmoura, utilizando agitador ultraturrax, Figura 11 (modelo T18 basic ULTRA-TURRAX®) na velocidade de  $4500\text{ rpm}$  durante 30 minutos em uma proporção de  $1,0\text{ g}$  de óleo para  $4\text{ litros}$  de salmoura.

A amostra foi preparada para cada ensaio oxidativo, de modo que dos quatro litros preparados deixava-se ocorrer a quebra da emulsão formada e separação das fases, por uma hora. Foram utilizados  $2,8\text{ litros}$  da solução oleosa para a realização do ensaio oxidativo. Para cada ensaio oxidativo realizado era preparado uma nova amostra de água produzida sintética.



**Figura 11.** Preparo da água de produção sintética utilizando o T18 basic ULTRA-TURRAX®

O petróleo utilizado foi cedido pelo Labpetro (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos), localizado no Departamento de Química, na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O óleo apresenta as características apresentadas na tabela 9.

**Tabela 9.** Características do petróleo proveniente da bacia sedimentar do Espírito Santo.

Parâmetro	Valor
BSW (% vol.)	0,05
Grau API	17,5
Densidade 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,9461
Salinidade (mgNaCl/L)	501.371
Viscosidade 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	21170
Viscosidade 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	456,27
Ponto de Fluidez (°C)	-21,0

**Fonte: LABPETRO 2011.**

### 3.3. Fotorreator

Para a aplicação dos processos fotoquímicos estudados, fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto-Fenton, foi desenvolvido um fotorreator em escala de bancada para tratamentos oxidativos com recirculação, com capacidade máxima de 4 litros. O fotorreator cilíndrico pode ser visto na Figura 12.

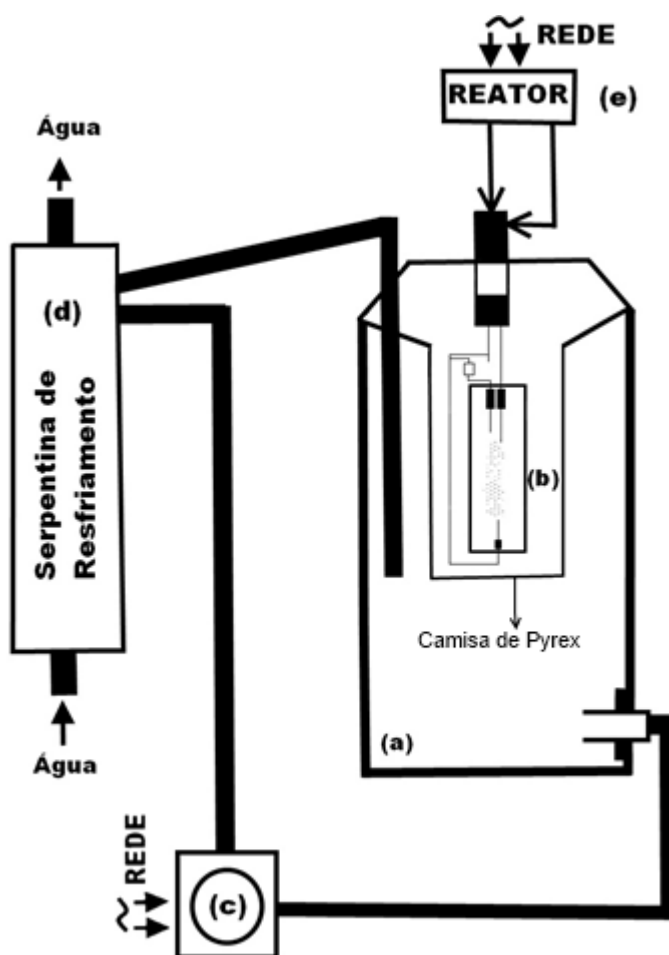


**Figura 12.** Fotorreator.

Na Figura 13, o fotorreator (a) possui  $0,175 \text{ m}^2$  de área superficial irradiada; e constituído por um corpo de vidro recoberto por uma camada de material refletivo em sua superfície externa.

A radiação UV-Visível é gerada por duas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão, do fabricante SYLVANIA (b), 125W ou 250W de potência. O bulbo de proteção original da lâmpada foi retirado e substituído por uma camisa de vidro Pyrex ( $\varnothing_e = 90 \text{ mm}$ ;  $\varnothing_i = 70 \text{ mm}$ ;  $h = 130 \text{ mm}$ ), que fica imerso na solução em tratamento. Nenhum comprimento de onda abaixo de 295 nm é transmitido devido o uso de vidro Pyrex que atua como filtro (MANENTI, 2011).

A recirculação da amostra é feita através de uma bomba de máquina de lavar roupas (c) INVENSYS (60Hz, 32W, 127V); a taxa de recirculação foi mantida em  $60 \text{ L h}^{-1}$ . Para monitorar a temperatura foi utilizado um termômetro que foi conectado junto à saída do reator no primeiro instante após 120min, intervalo de tempo de realização dos ensaios. O controle da temperatura foi feito por meio de serpentina de resfriamento (d) com água, a amostra a ser tratada sai pela parte inferior do cilindro e direcionado até a bomba, onde é impulsionada até a serpentina de resfriamento e devolvida ao fotoreator, como exemplificado na Figura 13. Dois reatores de 220V e 60 Hz (e) foram usada para a ignescência das lâmpadas de 15W e 250W.



**Figura 13.** Esquema do Reator. (a) reator cilíndrico; (b) Lâmpada de Mercúrio de Alta Pressão; (c) Bomba de recirculação; (d) Serpentina de Resfriamento; (e) Reator da Lâmpada.

### 3.4. Ensaios oxidativos

Os ensaios oxidativos foram realizados, como foi tido anteriormente, em um reator de 4 litros, contendo 2,8 litros de água produzida sintética e à temperatura de 25 °C (mantida por um sistema de resfriamento de serpentina).

O pH reacional foi ajustado inicialmente no valor aproximado de 3,0 – utilizando soluções de HCl e NaOH 1:8 (v/v).

Em todos os ensaios, a lâmpada de mercúrio foi ligada por cerca de 1 minuto antes de iniciar o tratamento, para que esta fosse estabilizada.

#### 3.4.1. Fotólise direta com ultravioleta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Para os ensaios de fotólise direta no sistema homogêneo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, foi realizado o planejamento experimental de acordo com a Tabela 10, variando a concentração de peróxido e a potência da lâmpada.

**Tabela 10.** Planejamento fatorial dos ensaios de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Variando o experimento A em três níveis: 250, 500 e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio. E variando a potência da lâmpada em 2 níveis – Experimento B – 125 e 250 watts, potência da lâmpada.

Variáveis	Nível (1)	Nível (2)	Nível (3)
A Peróxido (mg/L)	250	500	1000
B Potência (Watts)	125	250	-
Experimentos	A	B	-
1	250	125	-
2	250	125	-
3	250	250	-
4	250	250	-
5	500	125	-
6	500	125	-
7	500	250	-
8	500	250	-
9	1000	125	-
10	1000	125	-
11	1000	250	-
12	1000	250	-

Para os ensaios de fotólise direta  $H_2O_2$ /UV foram utilizadas duas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 125W e 250W. Cada uma delas ligadas a um reator apropriado. O tempo total de irradiação foi de 120 min. Amostras representativas (150 mL) foram tomadas nos tempos de 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Partes destas amostras foram acidificadas com 5mL de solução de ácido clorídrico 1:1 (v/v) de modo que o pH caísse para 1, podendo então preservá-las até o momento da extração da fase orgânica.

### 3.4.2. Foto Fenton Heterogêneo

Nos ensaios Foto Fenton, utilizando as magnetitas sintéticas, seguiu-se o mesmo procedimento pra os ensaios de  $H_2O_2$ /UV, no entanto, foram utilizados somente como fonte de radiação UV Visível, a lâmpada de vapor de mercúrio de na potência de 125W. Os experimentos foram conduzidos utilizando 100 mg de cada magnetita (magnetitas puras e dopadas com cobalto), conforme esquematizado na Tabela 11, formando uma suspensão. Seguiu-se a coleta periódica e acidificação das amostras.

**Tabela 11.** Planejamento experimental do ensaio de Foto Fenton. Variando o experimento A em três níveis: 250, 500 e 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio; e B em dois níveis, variando a magnetita em pura e dopada com Cobalto.

Variáveis	Nível (1)	Nível (2)	Nível (3)
<b>A</b> Peróxido (mg/L)	250	500	1000
<b>B</b> Catalisador*	Fe	Fe/Co	-
<b>Experimentos</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	-
1	250	$Fe_3O_4$	-
2	250	$Fe_3O_4$	-
3	500	$Fe_3O_4$	-
4	500	$Fe_3O_4$	-
5	1000	$Fe_3O_4$	-
6	1000	$Fe_3O_4$	-
7	250	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-
8	250	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-
9	500	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-
10	500	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-
11	1000	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-
12	1000	$Fe_{2,65}Co_{0,35}O_4$	-

\*Massa magnetita 100mg.



### **3.5. Determinações Analíticas**

#### **3.5.1. Determinação do pH**

O pH das amostras coletadas foram medidos utilizando um eletrodo de vidro de calomelano (Metrohm 827 pH lab), calibrado com soluções tampões de pH 7,0 e 4,0.

Nas amostragens dos ensaios de oxidação, cerca de 50 mL da amostra foram reservados para análise de pH, de modo que pudesse acompanhar o comportamento do pH no decorrer do ensaio.

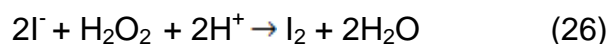
#### **3.5.2. Turbidez**

A turbidez foi medida em um turbidímetro de bancada (Hach, modelo 2100 N).

Para cada amostragem realizada durante os ensaios oxidativos, uma cubeta era reservada para as medidas de turbidez. Para cada ensaio aferia-se o turbidímetro Hach, modelo 2100N, utilizando padrão de formazina.

#### **3.5.3. Determinação iodométrica do teor de peróxido de hidrogênio residual**

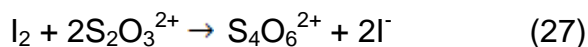
A análise foi efetuada pelo método iodométrico, o peróxido de hidrogênio reage com íons iodeto em meio ácido na presença do íon molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , como catalisador (Equação 26).



Uma alíquota das amostras coletadas foram diluídas a 200,0 mL em um erlenmeyer. Com a ajuda de uma proveta, adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico 1:4 (v/v), 0,5g de iodeto de potássio e 3 gotas de uma solução neutra de molibdato de amônio a 3 % (m/v) ao erlenmeyer contendo a alíquota. Os reagentes devem ser adicionados exatamente na ordem acima descrita, caso contrário ocorre a formação de um precipitado preto.

Titula-se a solução resultante com solução-padrão de tiosulfato de sódio, até a passagem da cor castanha característica para amarelo pálido. A partir de então adicionou-se 2 mL da solução de amido e tiosulfato de sódio, vagarosamente, até a brusca viragem da cor azul para incolor. Anotar o volume de solução de tiosulfato

gasto na titulação. A relação entre o peróxido e tiosulfato pode ser obtida pela equação 27, obtendo a relação:



#### 3.5.4. Teor de óleos e graxas pelo método colorimétrico

A técnica de colorimetria compreende a extração por solventes da fase orgânica da fase aquosa utilizando Hexano (Manual PETROBRAS, 2000).

##### 3.5.4.1. Curva de calibração

A curva de calibração, para medidas de óleos e graxas, utilizou como padrão o óleo desidratado. Pesou-se cerca de 1,0 g do óleo desidratado e o transferiu a um balão volumétrico de 100,00 mL. O óleo foi então solubilizado com 200 mL de hexano, para o preparo da solução estoque. Desta solução, prepararam-se as diluições de modo que obtivesse 9 pontos numa faixa de 0,5 a 150mg/L. Todos os pontos da curva foram feitos em triplicata.

As absorbâncias destas soluções foram medidas no espectrofotômetro HACH, modelo DR5000, entre 190 nm a 950 nm, a cada 2nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 cm de comprimento por 1cm de caminho óptico. Hexano P.A. foi utilizado como referência.

Utilizando o pacote da Microsoft Office Excel criou-se uma planilha de dados contendo todas as absorbâncias para construção de um modelo de regressão linear.

O *Action* é um software gratuito de estatística desenvolvido pelo *Estatcamp* que foi desenvolvido sobre a plataforma *R*, um dos ambientes de estatística mais utilizados em todo o mundo atualmente. O *Action* é caracterizado por permitir que se trabalhe junto com o Excel, facilitando o uso de ferramentas estatísticas.

Desta forma, a planilha de dados obtida para construção da curva de calibração foi tratada utilizando os pacotes estatísticos para gerar um modelo de regressão linear que pudesse nos fornecer o Teor de Óleo e Graxas (TOG).

##### 3.5.4.2. Extração com hexano

O conteúdo do frasco de amostragem foi transferido para um funil de separação de 250 mL. No frasco de amostragem foram adicionado 5 mL de hexano

de forma que removesse resíduo de óleo. O resíduo foi transferido pra dentro do funil de separação contendo a amostra. O funil foi agitado vigorosamente por dois minutos, periodicamente durante a agitação a torneira foi aberta para aliviar a pressão. Em seguida, colocou-se o funil em descanso até a separação de fases água/hexano. A fase aquosa foi drenada completamente de volta ao frasco de amostragem. O hexano foi drenado através do papel de filtro contendo aproximadamente um grama de sulfato de sódio anidro para um balão volumétrico de 25,0 mL.

Esta etapa de extração foi repetida por três vezes para garantir a remoção total do óleo para o hexano. O balão volumétrico contendo o extrato foi então completado até a sua marca com hexano e homogeneizado.

#### **3.5.4.3. Quantificação do óleo e graxa**

A leitura das absorbâncias foram realizadas no espectrofotômetro DR5000 Hach. O equipamento foi zerado com uma parcela de hexano limpo. Para cada amostra realizou-se a leitura de suas absorbâncias, em triplicada, onde os valores foram anotados na planilha de dados Excel. As médias das absorbâncias foram inseridas a equação da reta obtida pela regressão linear.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização das magnetitas

As magnetitas puras e dopadas com cobalto foram caracterizadas por análise química de  $\text{Fe}^{2+}$  e Fe total, dicromatometria, cobalto por adsorção atômica, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.

#### 4.1.1. Análise química

As fórmulas químicas alocadas para as magnetitas, em função de dados da análise química, são apresentadas na Tabela 12. Os resultados mostraram que os valores encontrados para a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) encontram-se próximo dos respectivos valores de uma magnetita estequiométrica ( $\text{Fe}^{2+} = 24,0$  e Fe total = 72,5).

Os resultados de análise química indicam que as condições de precipitação foram favoráveis à formação da magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e da magnetita dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ), podendo ser evidenciado pelos valores da concentração de Fe e Co nas magnetitas obtidas (Tabela 12).

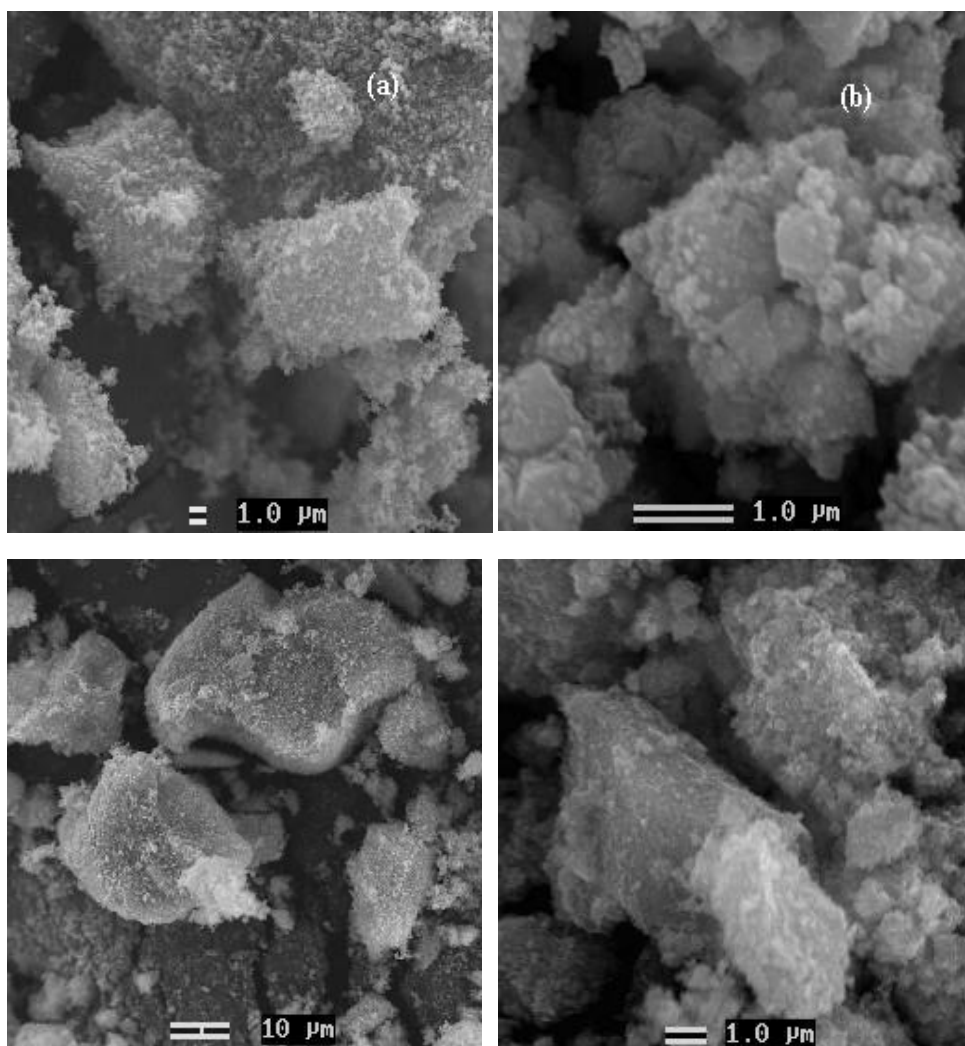
**Tabela 12.** Análise química da magnetita pura e dopada com cobalto.

Fórmula	Composição Química (g/100 g) *		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	CoO
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$70,5 \pm 0,5$	$29,5 \pm 0,5$	0
$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	$69,5 \pm 0,5$	$20,0 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,1$

\*média de 3 determinações independentes

#### 4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na caracterização morfológica foi possível observar que a magnetita pura ocorre como um aglomerado de partículas sem definição (Figura 14a), ao passo que a dopada com cobalto (Figura 14b), pôde-se verificar uma maior definição das partículas de magnetita (LELIS, 2003).



**Figura 14.** Microscopia Eletrônica de Varredura da (a) magnetita pura e (b) dopada com cobalto.

#### 4.1.3. Difratometria de raios-x

Apesar de vasta aplicabilidade da difratometria de raios-X, ela apresenta uma séria limitação quando utilizada nos estudos envolvendo magnetita. A ocorrência de sobreposições, devido a grande similaridade entre os valores dos espaçamentos interplanares ( $d$ ) da magnetita e maghemita, não permite confirmar se as reflexões observadas são de magnetita ou maghemita, permite apenas afirmar a sua presença, de acordo com os padrões da JCPDS (1997).

Os difratogramas, apresentados na Figura 15, não evidenciaram a presença de nenhuma outra fase cristalina no material resultante. Também não foi observada a presença de material amorfo ou de qualquer um dos compostos de partida durante a síntese o que indica a completa decomposição dos hidroxoacetatos.

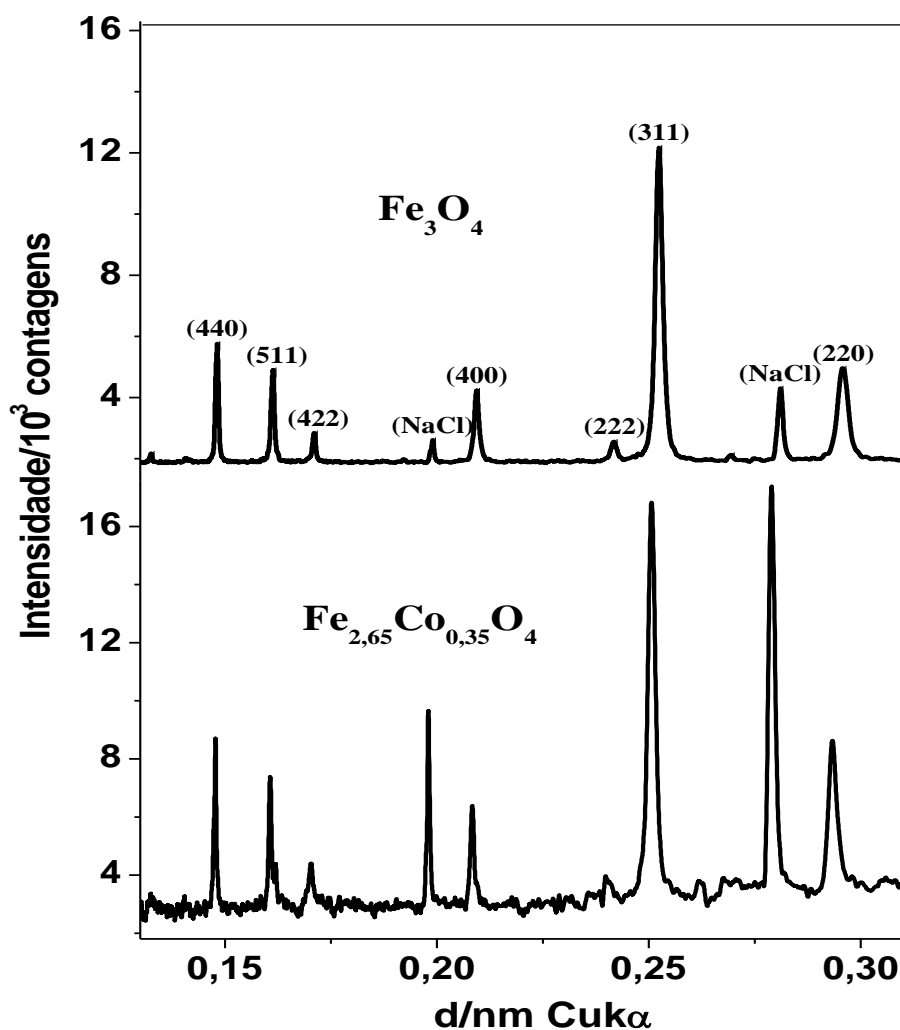


Figura 15. Difratomogramas de raios X das magnetita pura e dopadas com cobalto.

#### 4.1.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das magnetitas obtidos à temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) mostram a presença de dois sextetos atribuídos aos sítios A e B. O sítio A referente ao  $\text{Fe}^{+3}$  tetraedricamente coordenado e o outro, sítio B, referente ao  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  octaédricamente coordenado.

Os espectros apresentam inversão das intensidades dos sítios A e B, comparando as magnetitas pura e dopada, onde o sítio tetraédrico (sítio A) passa a ser mais intenso do que o sítio octaédrico (sítio B), indicando ser a substituição em B de ferro por cobalto. Observa-se nos espectros de Mössbauer da magnetita dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ), pela redução da intensidade do sítio B com o aumento da concentração de cobalto (Figura 16).

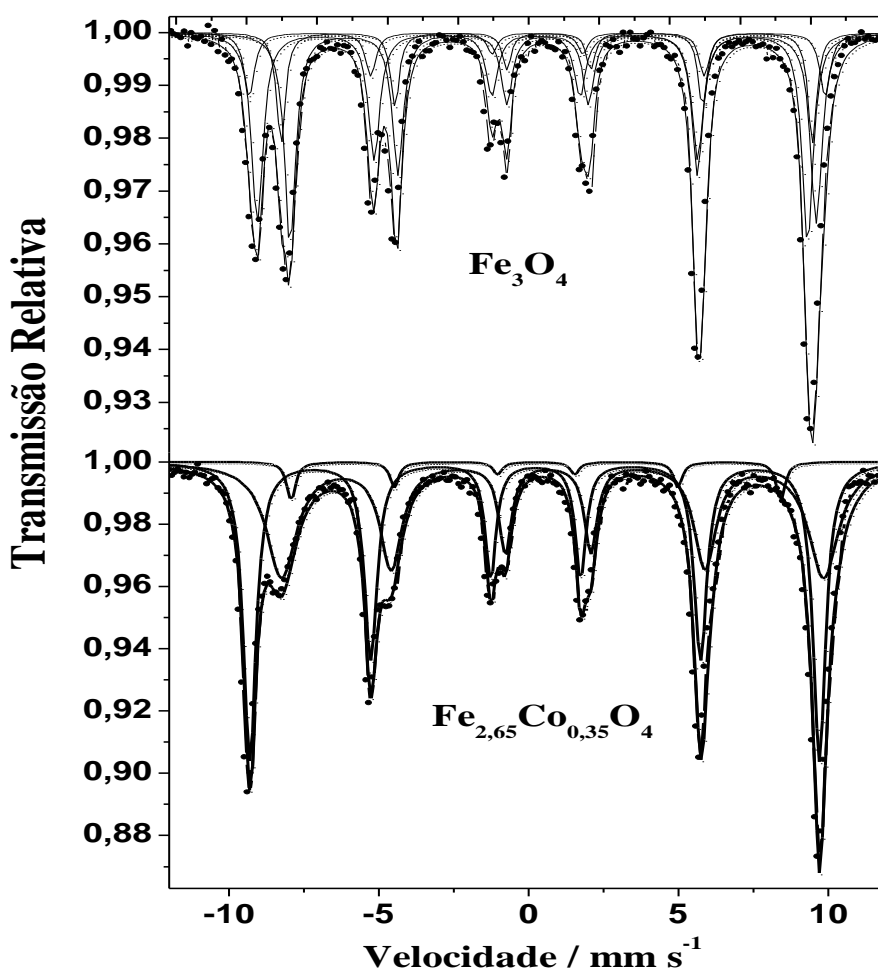


Figura 16. Espectro de Mossbauer das magnetitas pura e dopada com cobalto.

## **4.2. Ensaaios de oxidação**

### **4.2.1. Preparo das amostras**

O Preparo do petróleo em água salina foi conduzida da mesma maneira em todas as amostras. Os tempos de agitação e decantação ficaram em torno de 1,5 horas para cada amostra.

As primeiras amostras retiradas dos ensaios oxidativos, correspondiam ao instante  $t = 0$  min dos ensaios, ou seja, correspondiam a amostras de APS que não haviam sido submetidas ao tratamento, mas que estavam dentro do reator instantes antes de iniciar o tratamento.

### **4.2.2. Processo fotólise direta $H_2O_2$ /UV na Água de Produção Sintética (APS)**

Os ensaios oxidativos foram conduzidos verificando primeiro o efeito da Potência da Lâmpada e o efeito da concentração de peróxido no processo  $H_2O_2$ /UV.

#### **4.2.2.1. Efeito da Potência da Lâmpada**

A Tabela 13 mostra os experimentos agrupados, pela concentração de peróxido de hidrogênio no processo fotocatalítico e as condições dos experimentos observando a potência da lâmpada e concentração inicial de TOG.

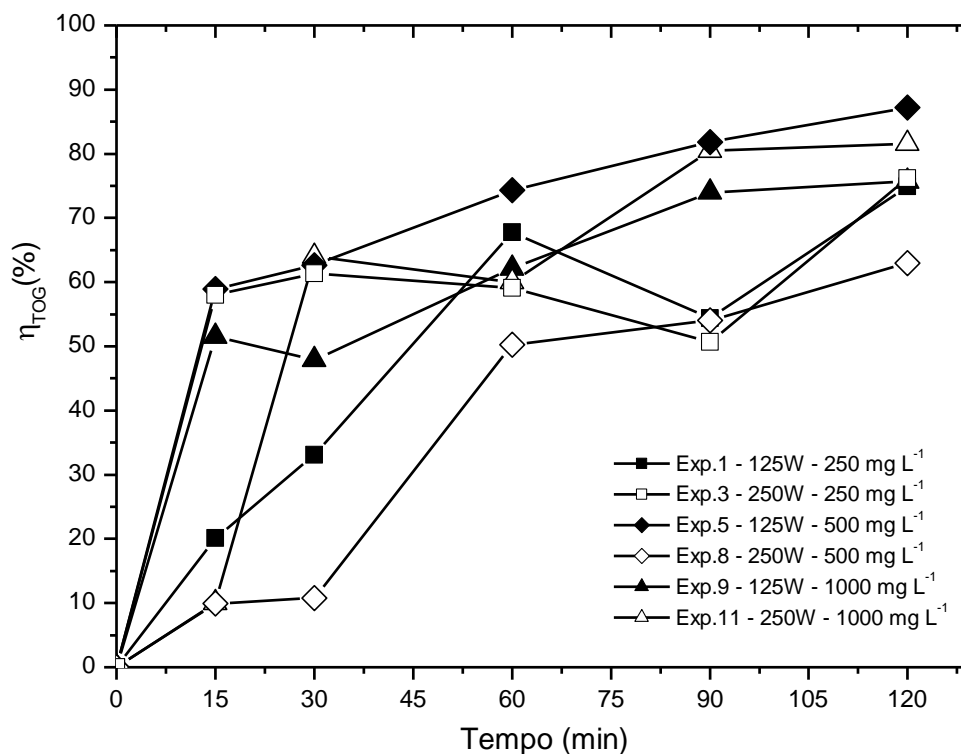


**Tabela 13.** Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

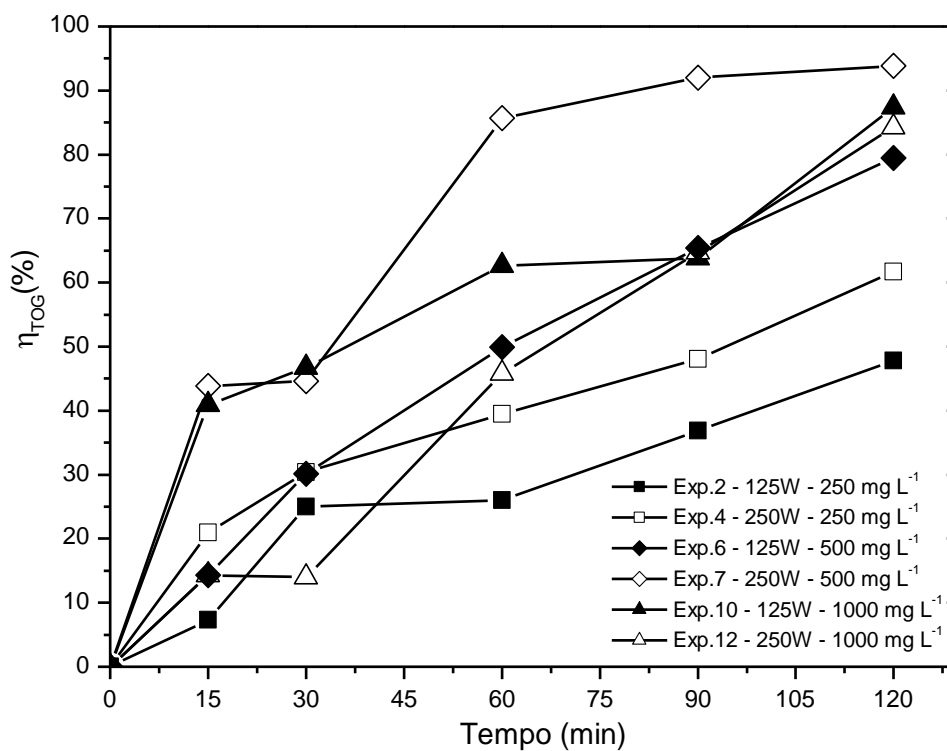
Experimentos	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	Potência (Watts)	$\text{TOG}_0$ (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$ *
1	250	125	53,1	74,9
2	250	125	78,6	47,8
3	250	250	32,7	76,2
4	250	250	45,8	61,7
5	500	125	49,5	87,2
6	500	125	16,5	79,5
7	500	250	16,4	93,8
8	500	250	66,8	62,9
9	1000	125	54,9	75,7
10	1000	125	36,8	87,4
11	1000	250	14,5	81,6
12	1000	250	9,5	84,3

\*A eficiência de remoção do TOG ( $\eta_{\text{TOG}}$  (%)) foi considerado o instante 120min.

As Figuras 17 e 18 mostram a eficiência de remoção do TOG ( $\eta_{\text{TOG}}$ ), utilizando o fotorreator cilíndrico em relação ao tempo de ensaio, e variando a potência da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Pode-se observar, pelas Figuras citadas e os dados da Tabela 13, que mantendo a concentração de peróxido à 250mg/L o uso da lâmpada de 125W ou 250W não se torna muito relevante na remoção do TOG, mantendo uma faixa média de eficiência de remoção do TOG entre 61 a 68%. A medida que se aumenta a concentração do peróxido no meio observa-se um ligeiro aumento da eficiência de degradação, em uma faixa média 78% a 83%, tanto para lâmpada de menor e maior potência.



**Figura 17.** Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de  $H_2O_2/UV$ . (experimentos 1, 3, 5, 8, 9 e 11) na remoção de TOG com  $[H_2O_2] = 250\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 500\text{mg/L}$  e  $[H_2O_2] = 1000\text{mg/L}$ .



**Figura 18.** Comparação do efeito da Potência da Lâmpada sobre o processo de fotólise direta  $H_2O_2/UV$  (experimentos 2, 4, 6, 7, 10 e 12) na remoção de TOG com  $[H_2O_2] = 250\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 500\text{mg/L}$  e  $[H_2O_2] = 1000\text{mg/L}$ .

Segundo MOREIRA, 1999, a potência de uma lâmpada determina a quantidade de energia consumida por espaço de tempo para produzir um determinado fluxo luminoso, que é a radiação total da fonte luminosa entre os limites de comprimento de onda emitidos pelo material da fonte. O fluxo luminoso é a quantidade de luz emitida por uma fonte, medida em lumens, na tensão nominal de funcionamento.

Outros trabalhos (NETO, 2002, SANTOS, 2007 e MOTA; MURANAKA e FILHO, 2005), demonstraram que para processos fotocatalíticos heterogêneos o aumento da potência da lâmpada afeta a eficiência da degradação, aumentando-o.

No entanto, para o processo fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , o aumento da intensidade da luz no sistema, não aumenta significativamente a eficiência da fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . O sistema com a lâmpada de menor potência (125W) é capaz de iluminar de uma forma eficiente o fotorreator, possibilitando que os fótons emitidos para solução consigam ser absorvidos pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ocorrendo a reação homolítica de geração dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ . Tendo em vista que a fotólise da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  só depende da energia do comprimento de onda da radiação, e que ambas as lâmpadas emitem a mesma gama de comprimento de onda. O uso da lâmpada de maior potência se justificaria devido ao efeito de dispersão da luz no meio pela presença das partículas de óleo emulsionadas, prejudicando o fluxo luminoso e a absorção da radiação.

Verifica-se nos experimentos 6 e 7, com valores de  $\text{TOG}_0$  próximos, o aumento da potência da lâmpada de 125W para 250W aumenta a eficiência de remoção de 80% para 94%. Para alguns experimentos, mantendo-se a concentração de peróxido e a potencia da lâmpada, a eficiência de remoção diminui quando o  $\text{TOG}_0$  aumenta, indicando que o teor de matéria orgânica pode influenciar no rendimento de degradação.

#### 4.2.2.2. Avaliação da remoção dos compostos aromáticos no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Foi investigada a decomposição dos compostos aromáticos em amostras de água produzida sintética, pH 3,0 e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nas Tabela 14 e 15, verifica-se uma considerável decomposição pela ação da luz e do peróxido. Quando a APS é irradiada observa-se que o processo fotólise direta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV não é suficiente para a mineralização dos constituintes do petróleo presentes, dispersos e/ou solubilizados na água salina oleosa.

**Tabela 14.** Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos. Utilizando lâmpada de 125W.

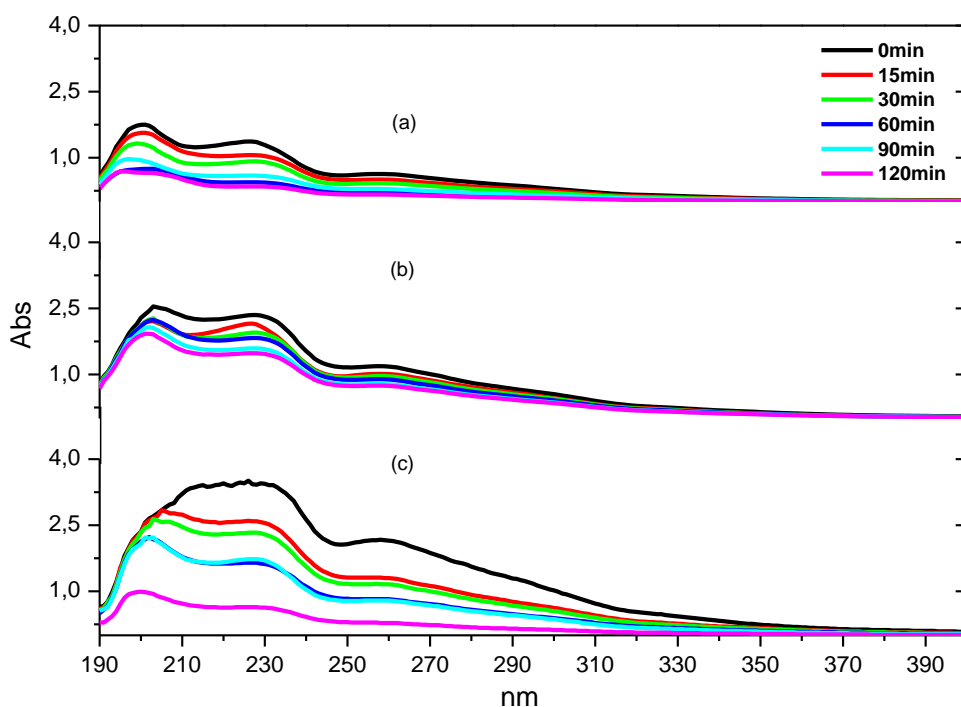
Exp.	I <sub>0</sub>	I	Remoção %
1	0,63	0,163	74
6	1,187	0,746	37
10	2,16	0,29	87

**Tabela 15..** Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos. Utilizando lâmpada de 205W.

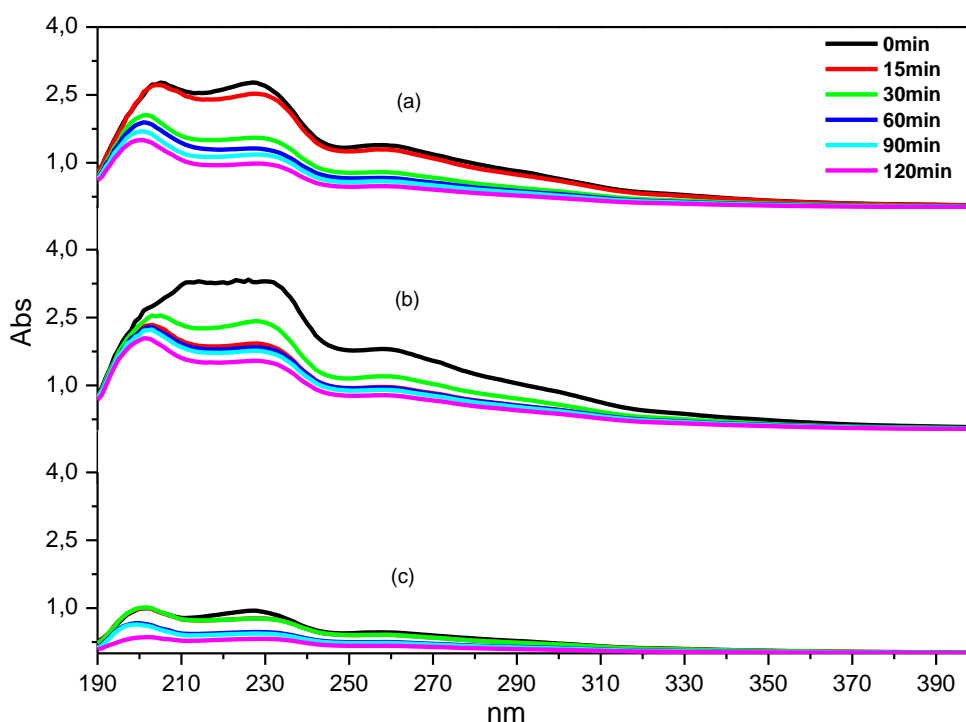
Exp.	I <sub>0</sub>	I	Remoção%
4	1,39	0,483	65
8	1,805	0,783	57
12	0,463	0,166	64

A redução da intensidade de absorbância dos composto aromáticos, para as concentrações de 250 mg/L e 1000 mg/L seguem a mesma proporção de remoção do TOG, para ambas as lâmpadas. No entanto, para lâmpada de 125W com 500mg/L de peróxido a porcentagem de redução da intensidade ficou abaixo do observado na eficiência de remoção do TOG. Para potência de 250W a redução da intensidade da absorbância, também foi menor que o observado para a eficiência de remoção do TOG do experimento 8.

As Figuras 19 e 20 mostram o acompanhamento da redução das bandas de absorbância, correspondentes aos compostos aromáticos, na faixa de 200 nm a 290 nm.



**Figura 19.** Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os ensaios de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Potência da lâmpada 125W (a) Exp.1  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$ ; (b) Exp.6  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$ ; (c) Exp.10  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$ .



**Figura 20.** Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os ensaios de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Potência da lâmpada 250W. (a) Exp.4  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$ ; (b) Exp.8  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$ ; (c) Exp.12  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$ .

#### 4.2.2.3. Efeito da Concentração do Peróxido.

Nos experimentos (Tabela 16 e 17) cujas concentrações de peróxido são maiores. Foi observado uma sutil tendência de melhoramento da eficiência do tratamento, tanto para os experimentos das lâmpadas de 125W, quanto para os que utilizaram a lâmpada de 250W.

**Tabela 16.** Avaliação do efeito do peróxido. Lâmpada 125W.

Experimento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)	TOG <sub>0</sub> (mg/L)	$\eta_{TOG}(\%)$ *
1	250	53,1	74,9
2	250	78,6	47,8
5	500	49,5	87,2
6	500	16,5	79,5
9	1000	54,9	75,7
10	1000	36,8	87,4

\*A eficiência de remoção do TOG ( $\eta_{TOG}(\%)$ ) foi considerado o instante 120min

**Tabela 17.** Avaliação do efeito do peróxido. Lâmpada 250W.

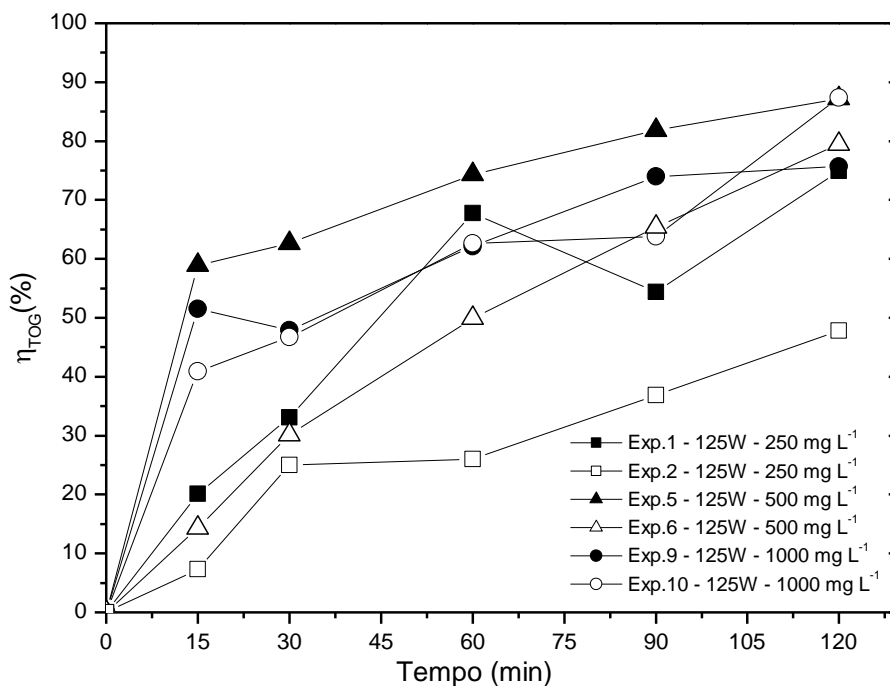
Experimento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)	TOG <sub>0</sub> (mg/L)	$\eta_{TOG}(\%)$ *
3	250	32,7	76,2
4	250	45,8	61,7
7	500	16,4	93,8
8	500	66,8	62,9
11	1000	14,5	81,6
12	1000	9,5	84,3

A eficiência de remoção do TOG ( $\eta_{TOG}(\%)$ ) foi considerado o instante 120min

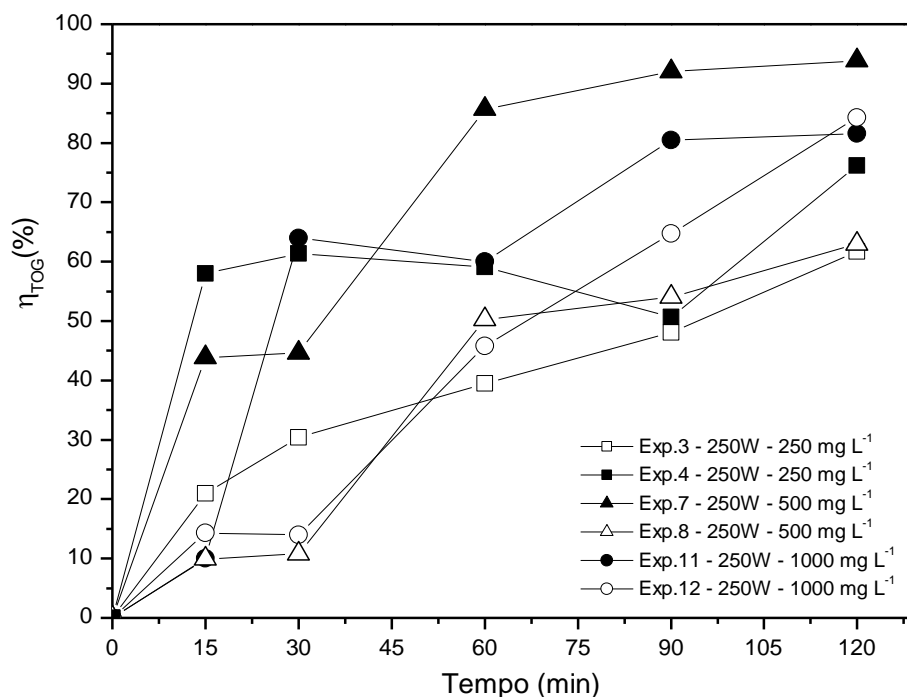
A concentração média inicial de óleos e graxas utilizadas nos experimentos encontravam-se um pouco acima do valor permitido pela Resolução CONAMA 393/07, média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29mg/L com valor máximo diário de 42mg/L, para descarte de água. Esse parâmetro é de suma importância na análise de água produzida por causa de sua toxicidade para o meio ambiente, que é um dos parâmetros mais controlados nas atividades *offshore*. As concentrações de óleos e graxas encontradas após a reação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, após 2 horas de reação, utilizando a lâmpada de 125W (Figura 21), atingiram valores abaixo da resolução, dependendo da concentração do peróxido com remoção superior a 80%.

Utilizando a lâmpada de 250W (Figura 22), observou-se uma eficiência de 94 % de remoção.

Nas Figuras 21 e 22 observa-se a maior eficiência do processo de tratamento quando a concentração do óleo disperso na água é menor.



**Figura 21.** Avaliação da  $[H_2O_2]$  na  $H_2O_2/UV$ , potência da lâmpada 125W,  $[H_2O_2] = 250\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 500\text{mg/L}$  e  $[H_2O_2] = 1000\text{mg/L}$ .



**Figura 22.** Avaliação da  $[H_2O_2]$  na  $H_2O_2/UV$ , potência da lâmpada 250W,  $[H_2O_2] = 250\text{mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 500\text{mg/L}$  e  $[H_2O_2] = 1000\text{mg/L}$ .

#### 4.2.2.4. Acompanhamento da Turbidez no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Em termos mais simples, a turbidez é a propriedade óptica que ocorre quando a luz interage com partículas em suspensão numa solução (mais comumente de água). Sólidos em suspensão como argila, algas, matéria orgânica e outras dispersões, dispersam a luz que passa por uma amostra. A dispersão desta luz resulta em turbidez (HACH, 1999). A luz também interage com as moléculas dissolvidas na água e também sofre dispersão, portanto, mesmo em águas ultrapuras nunca haverá turbidez zero, devido as interações da luz com as moléculas.

Mesmo para TOG<sub>0</sub> próximos, há valores de Turbidez inicial distintos. Por exemplo, nas Tabelas 13 e 18, os experimentos 2 e 8 que possuem TOG<sub>0</sub> de 78,6 mg/L e 66,8 mg/L, respectivamente, possuem turbidez de 83,3NTU e 43,5NTU, respectivamente. Enquanto, que para o experimento 9 cujo TOG<sub>0</sub> é de 54,9 mg/L, possui como Turbidez inicial 69,4NTU. Demonstrando que o teor de óleos e graxas, inicial de cada amostra, não apresenta uma forte correlação com a turbidez inicial. O mesmo se observa para outros valores da turbidez inicial na Tabela 18.

**Tabela 18.** Remoção da turbidez nos ensaios de fotólise direta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

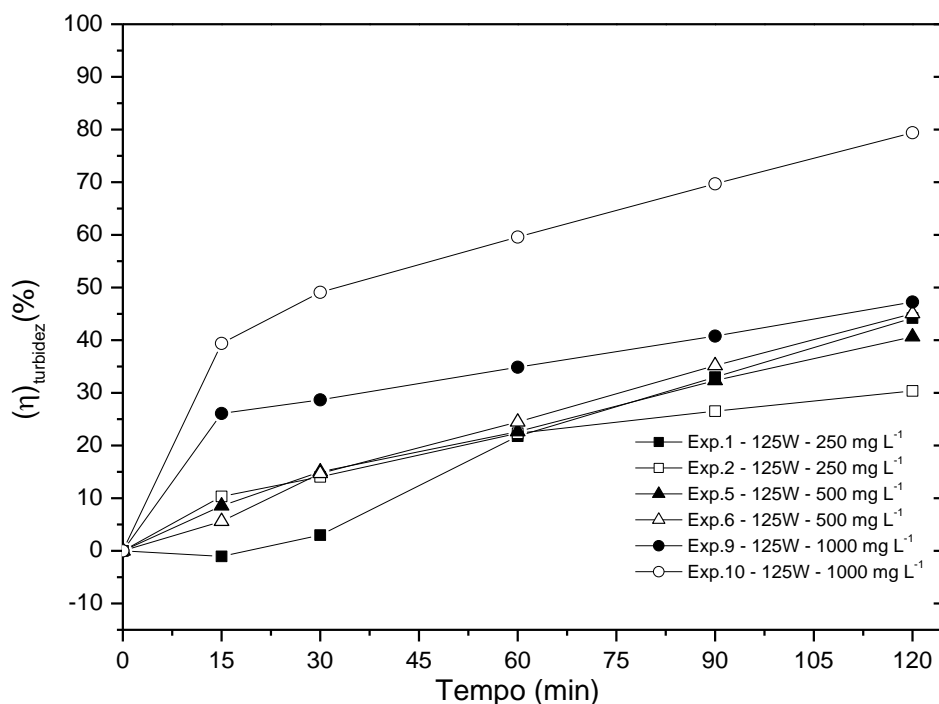
Experimento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L)	Potência (Watts)	TURBIDEZ <sub>0</sub> (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$ *
1	250	125	57	44,2
2	250	125	83,3	30,4
3	250	250	78,9	88,4
4	250	250	58,8	45,1
5	500	125	43,3	40,6
6	500	125	14,3	45,0
7	500	250	18,1	47,5
8	500	250	43,5	-7,6
9	1000	125	69,4	47,3
10	1000	125	49,5	79,4
11	1000	250	23,4	50,9
12	1000	250	17,4	36,2

\*A eficiência de remoção da turbidez ( $\eta_{\text{turbidez}}$  (%)) foi considerado o instante t = 120min.



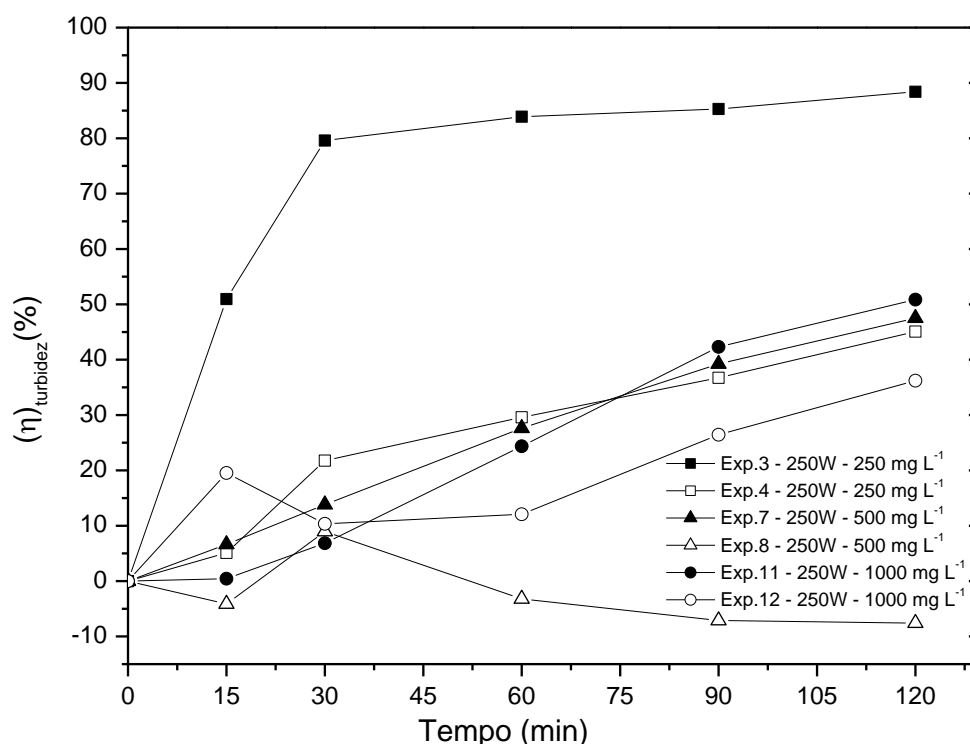
Como nas amostras a dispersão do óleo na água salina não ocorre de uma maneira homogênea, o que se observa é uma grande variação do valor da turbidez. E esta variação se observa ao longo do processo oxidativo.

A remoção da turbidez no processo de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  não é muito eficiente quanto o observado para a remoção do TOG. As eficiências da remoção da Turbidez podem ser acompanhadas pelas Figuras 23 e 24.



**Figura 23.** Remoção da turbidez no ensaios de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , lâmpada 125W.

Observando a Figura 23 a variação da turbidez ao longo do processo somente ocorre para alguns dos experimentos (Exp. 1, 2 e 9). Após 30 minutos de ensaio a remoção da turbidez torna-se crescente, sendo que para a maior parte dos experimentos a remoção no instante 120min ficou em uma faixa de 30 a 45%. Havendo apenas um ensaio, cujo  $\text{TOG}_0$  era muito baixo obteve ótimo resultado de remoção da turbidez, cerca de 80% .



**Figura 24.** Remoção da turbidez nos ensaios de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, lâmpada 250W.

Nos ensaios utilizando a lâmpada de 250W, o que se observou foi uma grande oscilação da turbidez, durante todo intervalo do experimento. Ocorrendo até “remoções” negativas, ou seja, ao longo do processo o que observou foi um aumento da turbidez da amostra em relação a inicial.

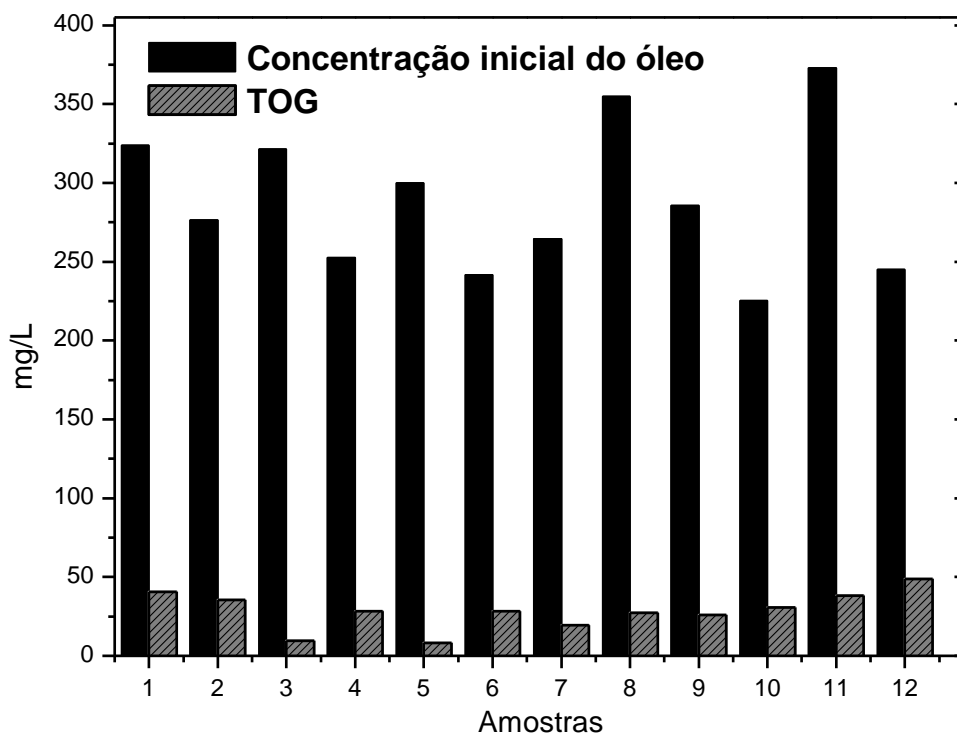
Pode-se conjecturar que durante os ensaios no fotorreator, o óleo que se encontrava disperso meio a água, porém não dissolvido, se aglutinavam com outras partículas do óleo presente no meio e quebrava-se a emulsão existente. Como no sistema do fotorreator a amostra é bombeada para uma serpentina de resfriamento, esta emulsão era novamente refeita quando a solução passava pela bomba. Outro fator, apesar da temperatura da solução permanecesse em média a 25 °C pelo sistema de resfriamento, a forte intensidade da lâmpada de 250W promovia aquecimentos pontuais sobre a interface solução e a camisa de vidro que protegia as lâmpadas. Este aquecimento provocaria o processo de polimerização do óleo disperso no meio, diminuindo a presença de partículas que provocassem a dispersão da luz.

#### 4.2.3. Processo Foto-Fenton heterogêneo na APS

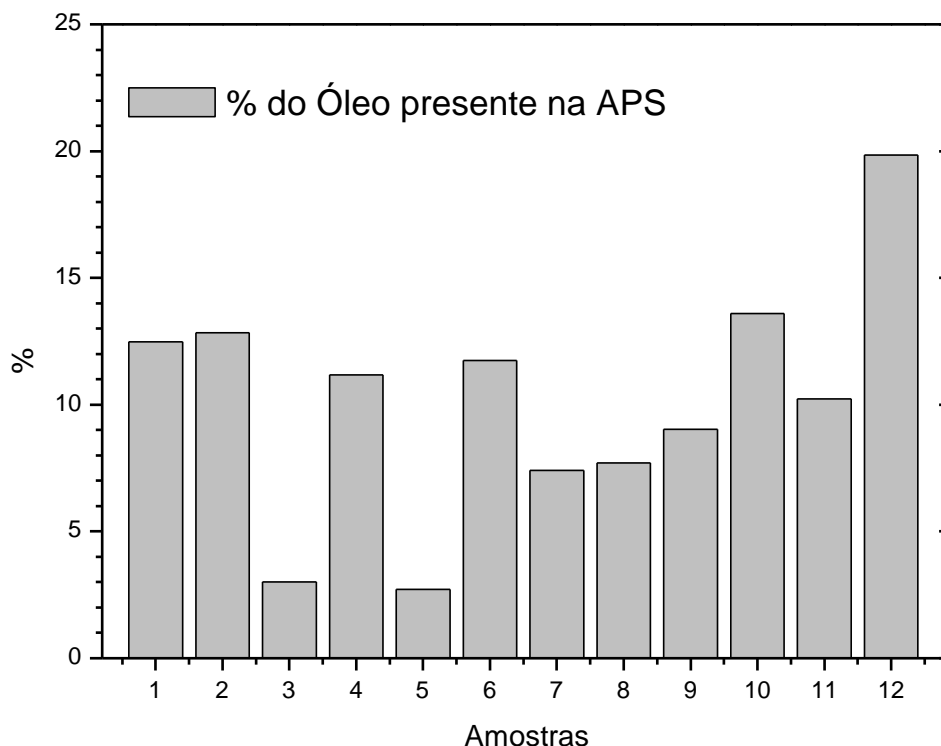
No estudo da eficiência da decomposição dos compostos aromáticos nesse sistema utilizando as magnetitas pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ), foram preparadas 12 (doze) amostras de água salina oleosa.

##### 4.2.3.1. Fração solúvel de petróleo na água salina

A Figura 25 apresenta um gráfico de barra onde se compara a concentração do óleo misturado à água salina. Os estudos de equilíbrio foram conduzidos da mesma maneira em todas as amostras. A concentração do TOG é obtido das amostras, no instante  $t = 0$  dos ensaios de oxidação. Observa-se que não ocorre uma dispersão homogênea de compostos do petróleo na água salina. Verifica-se que para as amostras 4, 6, 10 e 12 uma pequena massa de óleo inicial apresenta as maiores percentagens das frações solúveis do petróleo na água salina. As amostras 8 e 11 em que teve uma quantidade de óleo maior no preparo da APS, a recuperação destes óleos não ocorreu tanto quanto das amostras 2 e 10, por exemplo. Nas amostras 3 e 5 o TOG (Figura 26) também é menor que a média das amostras.



**Figura 25.** Preparo da APS. Acompanhamento da dispersão do óleo na água.



**Figura 26.** Percentagem do óleo presente na amostra de APS após a mistura.

Vários autores, citados por ZIOLLI, R. L. (1999), atribuem a influencia na solubilidade dos componentes de petróleo em água a alguns fatores como a origem e composição do óleo, razão do volume de água e do óleo, velocidade e o tempo de agitação, temperatura da água, salinidade, pH, tempo de separação, filtração, volatilização, iluminação durante a preparação e as dimensões do recipiente de preparo da amostra.

Vários métodos são encontrados na literatura para a preparação da APS, mas as condições com que esta água são formadas (pressão, temperatura, salinidade da água primordial, característica da matriz geradora do óleo), juntamente com a formação do óleo, torna-se impossível sua reprodutibilidade em laboratório. A falta de detalhes nas descrições experimentais vem intensificando a problemática em se definir um bom procedimento de preparo da APS.

Como a composição da água de produção é complexa, podendo variar muito de região para região, o método de obtenção da APS se deu pela participação forçada de hidrocarbonetos menos polares na formação de emulsão. E considerou-se um tempo de repouso afim de que ocorresse a separação dos hidrocarbonetos fortemente apolares e de alta massa molecular. Porém controlar a dispersão do óleo e a fração solúvel do petróleo na APS mostrou-se um problema a ser contornado.

#### 4.2.3.2. Efeito do catalisador na remoção do TOG

As eficiências de remoção do TOG no sistema foto Fenton, utilizando a magnetita pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ) são mostradas na Tabela 19.

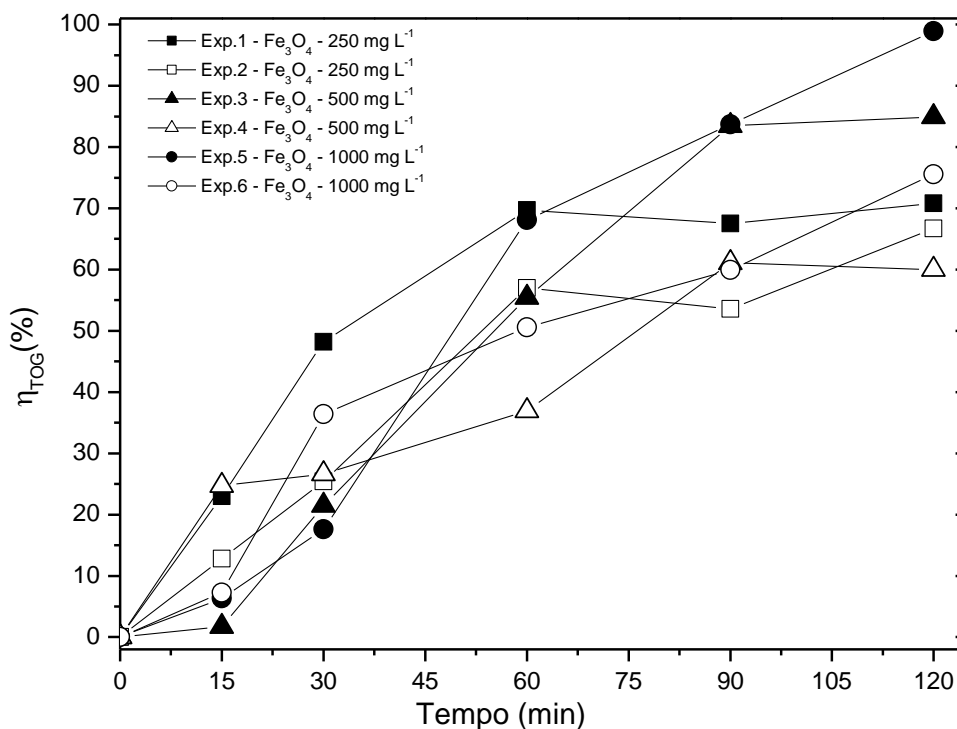
**Tabela 19.** Remoção do TOG pelo processo foto-Fenton heterogêneo.

Experimento	[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] (mg/L)	Catalisador	TOG <sub>0</sub> (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$ *
1	250	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	40,4	70,8
2	250	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	35,5	66,7
3	500	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	9,7	84,9
4	500	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	28,2	60,0
5	1000	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,2	>98%
6	1000	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	28,4	75,5
7	250	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	19,6	45,4
8	250	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	27,3	82,1
9	500	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	25,8	56,8
10	500	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	30,6	93,0
11	1000	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	38,1	61,3
12	1000	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	48,6	86,6

\*A eficiência de remoção do TOG ( $\eta_{\text{TOG}}$  (%)) foi considerado o instante  $t = 120\text{min}$ .

Nos ensaios realizados com a magnetita pura, observou-se um aumento da eficiência da remoção de TOG, à medida que se aumenta a concentração do peróxido. Os ensaios em que o TOG<sub>0</sub> são próximos, por exemplo, o experimento 4 e 6 é observado um acréscimo da eficiência de remoção do TOG, de 60% para 75,5%. No experimento 3 a remoção do TOG<sub>0</sub> é de 84,9% e quando a concentração de peróxido é dobrada (experimento 5) a remoção é maior que 98%. Para concentração de peróxido de 250 mg/L a eficiência de remoção do TOG foi em média 68%. Observa-se que os ensaios realizados com a magnetita pura mostrou uma porcentagem de remoção maior quando o TOG<sub>0</sub> está abaixo dos valores estipulados pela Resolução CONAMA.

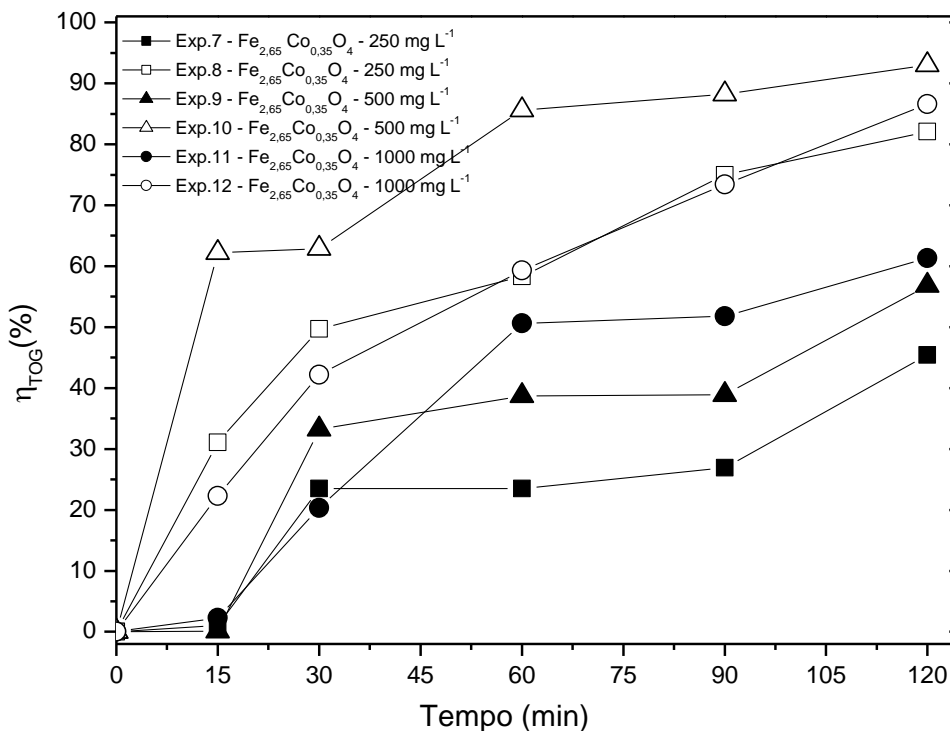
Na Figura 27, observa-se que a eficiência de remoção do TOG ficaram próximas no final do processo oxidativo, com exceção dos experimentos 3 e 5, cujos TOG<sub>0</sub> estavam muito abaixo dos outros experimentos.



**Figura 27.** Remoção do TOG pelo processo Foto-Fenton heterogêneo, usando  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$  (a);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$  (b);  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$  (c).

Observa-se que, assim como nos ensaios de fotólise direta  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  e foto Fenton, utilizando magnetita pura, a concentração do TOG inicial influencia na eficiência de remoção do TOG. De maneira geral, observou-se uma correlação inversas entre o teor de óleos e graxas inicial e a eficiência de remoção, ou seja, quanto menor o  $\text{TOG}_0$ , maior é a eficiência de remoção.

Os ensaios, utilizando a magnetita dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ); mostraram-se eficientes para os teores de óleos e graxas iniciais próximos e acima dos valores estipulados pela da Resolução CONAMA. Nos ensaios em que o valor do  $\text{TOG}_0$  era maior, observa-se uma maior eficiência de remoção. Para as mesmas concentrações de peróxido, como mostrado na Figura 28.



**Figura 28.** Remoção do TOG pelo processo foto-Fenton heterogêneo, usando  $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$ .

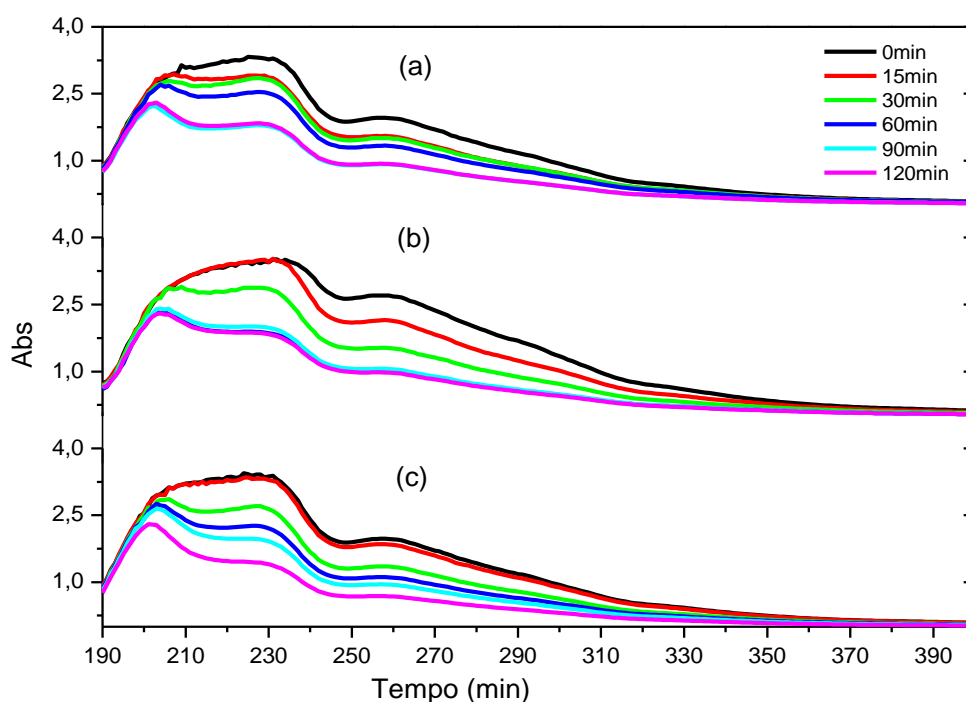
#### 4.2.3.3. Avaliação da remoção dos compostos aromáticos no processo foto Fenton Heterogêneo.

Assim como que ocorreu nos experimentos de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , o tempo dos ensaios não foi suficiente para se observar a total mineralização da matéria orgânica. Observa-se (Tabela 20) que o intervalo de tempo dos ensaios foi suficiente para uma redução maior que 50% na intensidade de absorvância relacionados aos compostos aromáticos, utilizando a magnetita pura.

**Tabela 20.** Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos em 258nm, utilizando magnetita pura.

Exp.	$I_0$	$I$	Remoção %
1	1,96	0,929	53
4	2,702	0,976	64
6	1,972	0,686	65

Assim como se observou uma tendência na redução do TOG com o aumento da concentração do peróxido. Na Figura 29, observa-se que a intensidade da absorbância diminui, a uma taxa maior, quando se aumenta a concentração do peróxido.



**Figura 29.** Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os experimentos de foto Fenton utilizando  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (a) Exp.1  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$ ; (b) Exp.4  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$  e (c) Exp.6  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$ .

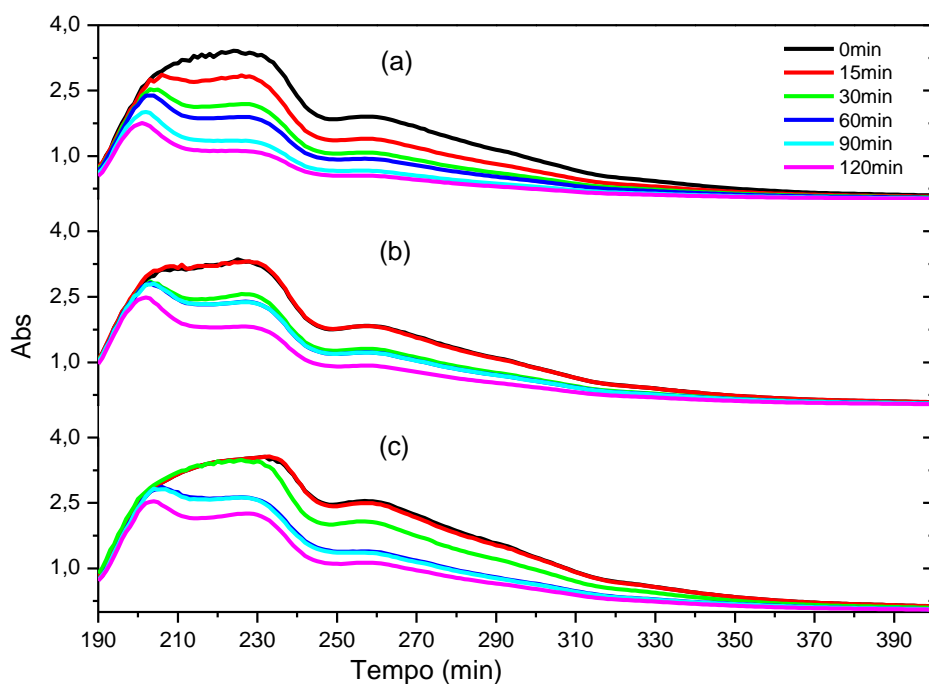
Nos ensaios utilizando a magnetita dopada com cobalto, também observou-se que o tempo do ensaio não foi suficiente para total mineralização dos compostos orgânicos. Também, obteve-se uma redução maior que 50% na intensidade de absorbância relacionados aos compostos aromáticos. Observa-se (Tabela 21) uma redução de 71% da absorção dos aromáticos utilizando 250mg/L de peróxido (Experimento 8).



**Tabela 21.** Redução da intensidade de absorção dos compostos aromáticos em 258nm, utilizando  $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ .

Exp.	$I_0$	I	Remoção %
8	1,904	0,551	71
9	1,832	0,923	50
11	2,539	1,13	55

A Figura 30 indica a redução das intensidades da absorbância ao longo do processo oxidativo.



**Figura 30.** Varredura utilizando o espectrofotômetro UV-VISÍVEL das amostras coletadas durante os experimentos de foto Fenton utilizando  $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$  (a) Exp.8  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 250\text{mg/L}$ ; (b) Exp.9  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500\text{mg/L}$  e (c) Exp.11  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000\text{mg/L}$ .

#### 4.2.3.4. Acompanhamento da Turbidez no processo foto Fenton Heterogêneo

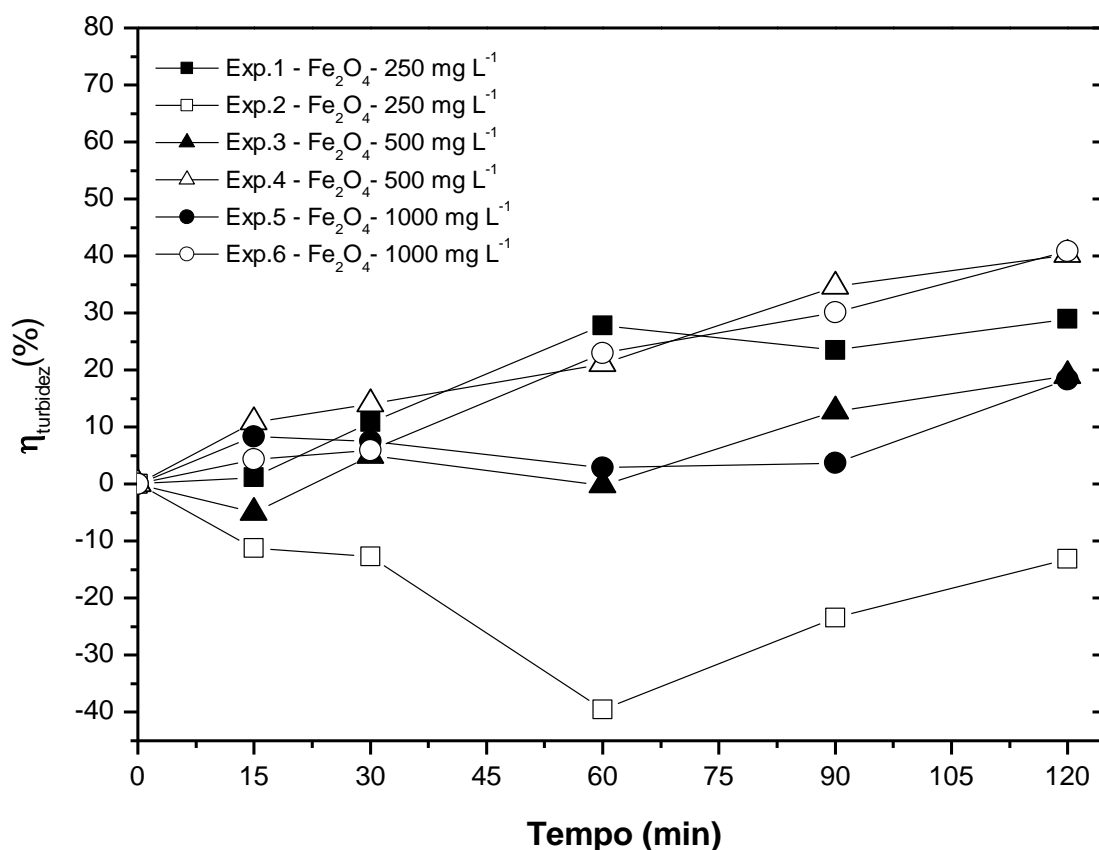
A eficiência do processo na remoção da turbidez no processo foto Fenton, utilizando as magnetitas pura ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e dopada com cobalto ( $\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$ ) é mostrada na Tabela 22.

**Tabela 22.** Remoção da turbidez utilizando processo foto Fenton heterogêneo.

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	Catalisador	TURBIDEZ <sub>0</sub> (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$ *
1	250	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	34,9	28,9
2	250	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	20,5	-13,2
3	500	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,0	19,0
4	500	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	34,1	40,2
5	1000	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	7,3	18,3
6	1000	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	25,2	40,9
7	250	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	26,4	40,9
8	250	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	9,6	18,5
9	500	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	26,9	39,4
10	500	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	19,9	55,2
11	1000	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	19,4	42,8
12	1000	$\text{Fe}_{2,65}\text{Co}_{0,35}\text{O}_4$	46,4	70,0

\*A eficiência de remoção da turbidez ( $\eta_{\text{turbidez}}(\%)$ ) foi considerado o instante  $t = 120\text{min}$ .

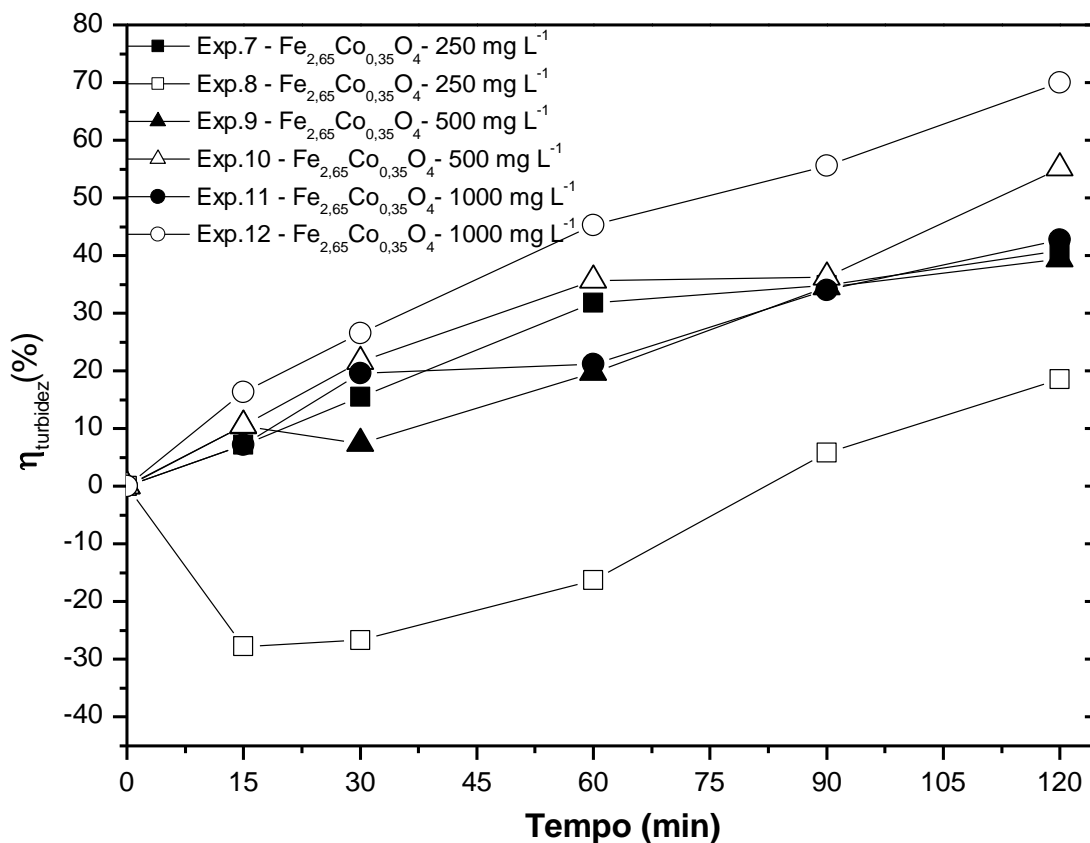
Observando a Figura 31, que apresenta o acompanhamento da turbidez ao longo do tempo, nos ensaios no processo foto Fenton, nota-se que apesar de ocorrer uma boa remoção da turbidez no final do processo, há uma grande oscilação da mesma nos minutos iniciais do tratamento.



**Figura 31.** Remoção da turbidez utilizando magnetita pura.

Comparando com os resultados obtidos por fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  com o processo foto Fenton, podemos observar que, no processo fotocatalítico, não houve melhora significativa na remoção da turbidez. Salvo pelos experimentos utilizando as magnetitas dopadas com cobalto (Figura 32), utilizando concentrações de 1000mg/L e 500mg/L, houve uma eficiência de remoção de 70% e 50%, respectivamente.

Observa-se também que ao longo do tempo dos experimentos, a oscilação do valor da turbidez foi maior daquelas observadas nos ensaios de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Isso se deve ao fato de que nos ensaios de fotocatalise notou-se o aparecimento de pequenas bolhas de ar, possivelmente de oxigênio, devido a decomposição do peróxido. Este gás pode ter contribuído pela oscilação da turbidez durante os ensaios, principalmente os experimentos utilizando as magnetitas dopadas com cobalto.



**Figura 32.** Remoção da turbidez utilizando magnetitas dopadas com Cobalto

Assim como o ocorrido para as amostras preparadas para o processo de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , as amostras dos ensaios de foto Fenton, não se nota nenhuma correlação entre a turbidez inicial e o  $\text{TOG}_0$  das amostras. O que se observa nestas amostras para os ensaios de foto Fenton heterogêneo é a mesma dificuldade de se obter amostras com a mesma identidade, homogeneidade de dispensão dos componentes solúveis do petróleo e do óleo emulsionado na água. A forma com que a parte insolúvel do petróleo se dispersa na água refletirá na turbidez desta água. A oscilação da turbidez inicial para estas amostras mais uma vez indica a dificuldade de se obter uma dispersão homogênea do óleo, mesmo que utilizando pequenas quantidades do óleo.

## 5. CONCLUSÃO

Os processos fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e foto Fenton, utilizando magnetitas pura e dopadas com cobalto, foram suficientemente satisfatórios na remoção e degradação de óleos e graxas e na remoção da turbidez.

Foram observadas também degradações significativas de hidrocarbonetos de petróleo, pela subtração das bandas de absorbância no UV Visível, utilizando os dois processos oxidativos avançados.

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que o tratamento da água produzida sintética, pelo processo de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , produziu resultados mais expressivos, com rendimento médio foi de 87%, na dosagem de peróxido em 500mg/L.

Os experimentos de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , variando a potência da lâmpada, apresentou resultados de remoção do TOG próximos. Não justificando o uso da lâmpada de maior potência pra remoção do TOG. O custo energético do uso da lâmpada de 250W para obter rendimentos semelhantes no final de 2 horas, seria muito maior que utilizando a lâmpada de 125W.

Comparando-se os testes realizados para ambos os processos, de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Foto-Fenton, houve um pequeno aumento da eficiência de remoção do TOG para a fotocatalise heterogênea, provocando uma maior eficiência no tratamento. Na remoção da turbidez o rendimento para ambos os processos, de fotólise direta  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e Foto-Fenton, utilizando a magnetita pura, foram análogos. No caso dos ensaios foto Fenton em que se utilizou a magnetita dopada com cobalto obteve melhores resultados.

Os ensaios em que o TOG inicial eram próximos ao da Resolução CONAMA , na ordem de 28 a 45 mg/L, obteve uma eficiência de remoção entre 60 e 90%. A redução da turbidez no tratamento com a magnetita dopada com cobalto, mostrou-se também um pouco maior que os outros processos. Pois a geração de bolhas no processo facilitou o processo de coalescência das partículas de óleo que se encontravam emulsificadas no meio.

Podemos concluir que a utilização das magnetitas puras e dopadas com cobalto nos processos oxidativos avançados para fotodegradação de componentes

do petróleo em águas de alta salinidade são eficientes na remoção de TOG e turbidez.

Deve-se ressaltar que embora essa técnica de tratamento possa ser empregada como alternativa plena de remediação, normalmente são utilizadas em parceria com outras técnicas ou métodos já consagrados, a fim de aumentar a sua eficiência.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of  $O_3$ ,  $H_2O_2$ /UV-C and  $TiO_2$ /UV-A processes. *Water Research*. Nº36, p.1143-1154, 2002.

AZEVEDO, E.B. Aplicação da fotocatalise para a degradação de poluentes das águas de produção de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

BACARDIT, J.; STÖTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Effect of salinity on the Photo-Fenton Process. *American Chemical Society*, 2007.

BÍCEGO, M. C. ; SEYFERT, B. H. ; MARTINS, Cesar de Castro ; FILLMANN, Gilberto . Poluição por petróleo. In: Baptista Neto, J. A.; Wallner-Kersanach, M. & Patchineelam, S. M... (Org.). *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, v. 1, p. 77-96. 2008.

BONGIOVANNI, R.; BORGARELLO, E.; PELIZZETTI, E. Oil Spills in the Aquatic Environment: the Chemistry and Photochemistry at Water/Oil Interface. *La Chin. E Ind.* n.71 v. 12, p. 12-17, 1989.

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p.114-122, 2008.

CASTRO, J.P.; FARIA, P. Oxidação química com reagente de fenton. Projecto de investigação. Departamento De Engenharia Química Faculdade De Engenharia Da Universidade Do Porto, 2001.

CAMPOS, J. C. Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

CAMPOS, J.C.; BORGES, R.M.H.; FILHO, A.M.O.; NÓBREGA, R.; SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v. 36, p.100, 2002.

CAPPARELLI, M.A.A. Contaminação Marinha. Dissertação (Mestrado em Negócios e Direito Marítimo). Universidad Pontificia de Comillas, Madri, Espanha, 2002.

CEPEMAR Serviços de Consultoria em Meio Ambiente Ltda. Relatório de Impacto Ambiental da Atividade de produção e escoamento de óleo e gás do campo de Jubarte, Bacia de Campos. PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A, 2004.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, p. 377, 1981.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução n. 357, 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 18 de março de 2005.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução n. 393, 8 de agosto de 2007. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 9 de agosto de 2007.

COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.; Luiz C. A. Oliveira; FABRIS, J. D.; José D. Ardisson; Rios, R. V. R. A.; Cristina N. Silva; Lago, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Catalysis Communications*, v. 4, p. 525-529, 2003.

COSTA, R.C.C.; LELIS, M.F.F.; Luiz C. A. Oliveira; FABRIS, J. D.; Ardisson, José D.; Rios, R. V. R. A.; Silva, C.N.; Lago, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions. *Journal of Hazardous Materials B129* 171–178, 2006.

CUNHA, G.M.A.; NETO, A.A.E.; MEDEIROS, G.G.D., SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; CHIAVONE-FILHO, O. Uso do processo Foto-Fenton no tratamento de águas



produzidas em campos de petróleo. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, 2007.

CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalyst for the degradation of linear alkylbenzene sulfonic acids by  $H_2O_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 36, p. 231-237, 2002.

DANTAS, T.L.P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Florianópolis, 2005.

DANTAS, T.L. P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R.F.P.M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $Fe_2O_3$ /carbon. *Chemical Engineering Journal*, n. 1, p. 77-82, 2006.

DAVIS, A.P., Huang, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v.21, p.455-464, 1989.

DEBIEN, B.R. Desenvolvimento e implantação de um sistema operacional para a qualificação do desempenho de novos traçadores para reservatórios de petróleo. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia das radiações, minerais e materiais) Comissão Nacional de energia nuclear. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, 2008, p. 31, 117 p.

DÓREA, H.S.; BISPO, J.R.L.; ARAGÃO, K.A.S.; CUNHA, B.B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J.P.H.; ROMÃO, L.P.C.; GARCIA, C.A.B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v. 85, p. 234-238, 2007.

FRANK, S.C. Avaliação de fotorreatores na degradação de corantes reativos e efluente têxtil por fotocatalise heterogênea. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2004.

FRANK, S.C. Concepção, Construção e Avaliação de Fotorreatores Catalisados na Degradação de Carga Poluente e Amoxicilina em Efluente Hospitalar Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2008

FREEGARDE et al. (1971). The Effect of Some Chemical and Biological Factors on the Degradation of Crude oil at Sea. Apud FERNANDES M. C. Z. (1994). Efeito da 9,10 – fenantrenoquinona na fotodegradação do petróleo (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, UFRJ.

GABARDO, I.T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. GESAMP Reports and Studies Vol. 50: pp. 180. 1993.

GOMES, E.A. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GONÇALVES, M.; ROCHA, C.L.; CARDOSO, F.P.; GUERREIRO, M.C.G. OLIVEIRA, L.C.A.; PRADO, N.T. Goethitas pura e dopada com Mn e Co: síntese e propriedade catalíticas em reações tipo Fenton. In: Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas, 2007.

GUEDES, A. M. F. M, *Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Novembro de 1998.

GUIMARÃES, I.R. Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

HACH COMPANY, Turbidimeter Instrument Comparison: Low-level Sample Measurements. Technical Information Series. USA, 1999.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v. 13, p. 361-377, 1993.

INT. Instituto Nacional de Tecnologia. Tendências tecnológicas da indústria de O&G ditadas por condicionantes regulatórios ambientais. Projeto CtPetro-Tendências tecnológicas. Nota Técnica n. 11, Rio de Janeiro, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.1, n. 25, p. 78-82, 2002.

KWAN, W.P. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA, 2003.

LARSON, R.A.; HUNT, L.L; BLANKENSHIP, D.W.; Formation of toxic products from a 2 fuel oil by photooxidation. *Environmental Science & Technology* V.11 n.5, p.492-496, 1977.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v.93, n.2, p.671-698, 1993.

LELIS, M.F.F. Ferritas dopadas com níquel e cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono. Tese (doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

LELIS, M.F.F.; PORTO, A.O.; GONÇALVES, C.M.; FABRIS, J.D. Cation occupancy sites in synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mossbauer spectroscopies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 278, 263–269, 2004.

LI, G.; AN, T.; CHEN, J.; SHENG, G.; FU, J.; CHEN, F.; ZHANG, S.; ZHAO, H. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *Journal of Hazardous Materials*, v.138, p. 392- 400, 2006.

MACHULEK, A.; MORAES, J. E.F.; GIONGO, C.V.; SILVÉRIO, C.A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C.A.O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F.H. Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the Photo-Fenton process. *Environmental science & technology*, 41, p. 8459-8463, 2007.

MANENTI, D.R. Tratamento de efluente têxtil utilizando o processo foto-fenton. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, 2011.

MERCK INDEX, The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Merck & Co., Inc., 10th Ed, Rahway, EUA, 1983.

MIRAPALHETA, A.; SANTOS, A.C.; TONHOLO, J.; SOLETTI, J.I.; ZANTA, C.L.P.S. Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de efluentes da indústria do petróleo. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, 2007.

MORAES, J.E.F.; QUINA, F.H.; NASCIMENTO, C.A.O.; SILVA, D.N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environmental Science and Technology*, v. 38, p.1183-1187, 2004.

MOREIRA, V. A. Iluminação elétrica, Ed. Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 1999.

MOTA, A.L. N.; MORAES, J.E.F.; MURANAKA, C.T.; CHIAVONE FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. Estudo da degradação fotoquímica de poluentes fenólicos presentes em efluentes de indústrias petroquímicas. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador-BA. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005

MOURA, F.C.C.; ARAÚJO, M.H.; COSTA, R.C.C.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; MACEDO, W.A.A.; LAGO, R.M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$  composites. *Chemosphere*, Oxford, v. 8, n. 60, p. 1118-1123, 2005.

NEFF, J.M. Bioaccumulation in Marine Organisms. Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 452, 2002.

NEFF, J.M.; JOHNSEN, S.; FROST T.K.; UTVIK, T.I.R.; DURREL, G.S. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part II: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*) and the DREAM model to predict ecological risk. *Marine Environmental Research*, Elsevier Science Publishers, v. 62, p. 224–246, 2006.

NETO, G.C; Decomposição de Fenol e Efluente da Indústria de Papel e Celulose por Fotocatálise Heterogênea. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NRC (National Research Council). *Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects*. Washington, National Academy of Sciences, p. 265, 2003.

OGP. The international association of oil & gas producers. Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment Report No. 1.20/324, 2002.

OGP. The international association of oil & gas producers. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment. Report 364, p.1-36, 2005.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RIOS, R.V.R.A.; MUSSEL W.N.; LAGO, R.M.  $\text{Fe}_3\text{-xMn}_x\text{O}_4$  catalysts: phases transformations and carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis A: General*, v. 259, n. 2, p. 253-259, 2004.

OLIVEIRA, L.C.A.; GOLÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 117-124, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO T.C.; SOUZA, E.F.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L. PEREIRA, M.C.; FABRIS, J.D. Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, p. 169–176, 2008.

PAALME, L.; IRHA, N.; URBAS,E.; ISYBAM,A.; KIRSO, U. Model Studies of Photochemical Oxidation of Carcinogenic Polyaromatic Hydrocarbons. *Mar. Chem.* V. 30 p. 105 – 111, 1990.

PASCOAL, S.A.; LIMA, C.A.P.; SOUZA, J.T.; LIMA, G.G.C.; VIEIRA, F.F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p.1082-1087, 2007.

SILVA, C.R.R. Água produzida na extração de petróleo. Monografia (especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000

SANTOS, S.K. Processo Fotocatalítico Acoplado a Microfiltração para a Degradação de Poluentes Orgânicos Recalcitantes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, R.L.G.N.P.; SILVA, F.L.N.; JÚNIOR, J.R.S.; NETO, J.M.M.; FLUMIGNAN, D.L.F.; OLIVEIRA, J.E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 56, 2009.

STEPHENSON, M.T. Components of Produced Water: A compilation of industry studies. *Journal of Petroleum Technology*, v. 44, n. 5, p. 548–550 e 602–603, 1992.

SURI, R.P.S., LIU, J., HAND, D.W., CRITTENDEN, J.C., PERRAM, D.L., MULLINS, M.E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, v.65, n.5, p.665-673, 1993.

TEIXEIRA, C.P.A.B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TEIXEIRA, H.M.F. Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multi-elementar de água conata em amostras de petróleo. Tese (doutorado em Química). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations. *Water Research*, v. 29, n. 7, p. 1711–1718, 1995.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência,. p. 271, 2001

VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. Iron oxide surface catalized oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. *Journal of environmental Engineering*, v.1, n. 124, p.31-38, 1998.

WATTS, R.J.; BOTTENBERG, B.C.; HESS, T.F.; JENSEN, M.D.; TEEL, A.L. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n. 19, p. 3432-3437, 1999.

WATTS, R.J.; UDELL, M.D.; KONG, S.LEUNG, S. Fenton-Like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals. *Environmental Engineering Science*, v. 16, n. 1, p. 93-103, 1999.

ZIOLLI, R. L. Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar. Tese de Doutorado – Universidade estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 1999.

## **ANEXOS**



**Tabela 23.** Acompanhamento da remoção do TOG no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

ENSAIO: 01			ENSAIO: 02			ENSAIO: 03		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	53,1	0,0	0	78,6	0,0	0	32,7	0,0
15	42,5	20,1	15	72,8	7,3	15	13,8	58,0
30	35,5	33,1	30	58,9	25,0	30	12,6	61,4
60	17,1	67,8	60	58,1	26,0	60	13,4	59,1
90	24,2	54,4	90	49,6	36,9	90	16,1	50,7
120	13,3	74,9	120	41,0	47,8	120	7,8	76,2
ENSAIO: 04			ENSAIO: 05			ENSAIO: 06		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	45,8	0,0	0	49,5	0,0	0	16,5	0,0
2	36,2	21,0	15	20,3	58,9	15	14,1	14,3
30	31,9	30,4	30	18,5	62,6	30	11,5	30,1
60	27,7	39,5	60	12,7	74,3	60	8,2	49,9
90	23,8	48,1	90	9,0	81,8	90	5,7	65,4
120	17,5	61,7	120	6,3	87,2	120	3,4	79,5
ENSAIO: 7			ENSAIO: 8			ENSAIO: 09		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	16,4	0,0	0	66,8	0,0	0	54,9	0,0
15	9,2	43,9	15	60,2	10,0	15	26,6	51,5
30	9,1	44,6	30	59,6	10,8	30	28,6	47,9
60	2,4	85,7	60	33,2	50,3	60	20,8	62,1
90	1,3	92,0	90	30,7	54,0	90	14,2	74,0
120	1,0	93,8	120	24,8	62,9	120	13,3	75,7
ENSAIO: 10			ENSAIO: 11			ENSAIO: 12		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	36,8	0,0	0	14,5	0,0	0	9,5	0,0
15	21,7	40,9	2	13,0	10,0	15	8,14	14,3
30	19,6	46,7	30	5,2	64,0	30	8,17	14,0
60	13,8	62,6	60	5,8	60,0	60	5,2	45,8
90	13,3	63,8	90	2,8	80,5	90	3,4	64,7
120	4,6	87,4	120	2,7	81,6	120	1,5	84,3

**Tabela 24.** Acompanhamento da remoção da Turbidez no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

ENSAIOS DE UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>								
ENSAIO: 01			ENSAIO: 02			ENSAIO: 03		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	57,0	0,0	0	83,3	0,0	0	78,9	0,0
15	57,6	-1,1	15	74,7	10,3	15	38,7	51,0
30	55,3	3,0	30	71,6	14,0	30	16,1	79,6
60	44,6	21,8	60	64,7	22,3	60	12,7	83,9
90	38,2	33,0	90	61,2	26,5	90	11,6	85,3
120	31,8	44,2	120	58,0	30,4	120	9,2	88,4
ENSAIO: 04			ENSAIO: 05			ENSAIO: 06		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	58,8	0,0	0	43,3	0,0	0	14,3	0,0
2	55,8	5,1	15	39,6	8,5	15	13,5	5,6
30	46,0	21,8	30	36,8	15,0	30	12,2	14,7
60	41,4	29,6	60	33,5	22,6	60	10,8	24,5
90	37,2	36,7	90	29,3	32,3	90	9,3	35,2
120	32,3	45,1	120	25,7	40,6	120	7,9	45,0
ENSAIO: 07			ENSAIO: 08			ENSAIO: 09		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	18,1	0,0	0	43,5	0,0	0	69,4	0,0
15	16,9	6,6	15	45,3	-4,1	15	51,3	26,1
30	15,6	13,8	30	39,6	9,0	30	49,5	28,7
60	13,1	27,6	60	44,9	-3,2	60	45,2	34,9
90	11,0	39,2	90	46,6	-7,1	90	41,1	40,8
120	9,5	47,5	120	46,8	-7,6	120	36,6	47,3
ENSAIO: 10			ENSAIO: 11			ENSAIO: 12		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	49,5	0,0	0	23,4	0,0	0	17,4	0,0
15	30,0	39,4	2	23,3	0,4	15	14,0	19,5
30	25,2	49,1	30	21,8	6,8	30	15,6	10,3
60	20,0	59,6	60	17,7	24,4	60	15,3	12,1
90	15,0	69,7	90	13,5	42,3	90	12,8	26,4
120	10,2	79,4	120	11,5	50,9	120	11,1	36,2

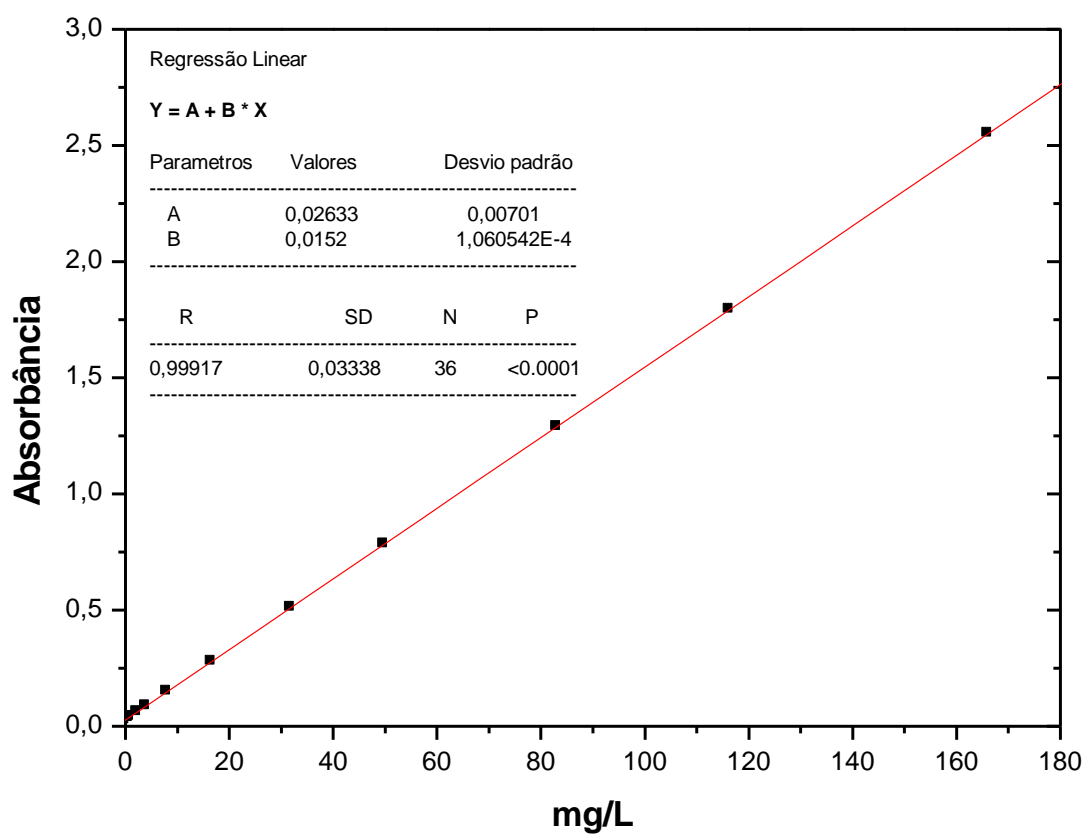
**Tabela 25.** Acompanhamento da remoção do TOG no processo Foto Fenton.

ENSAIOS FOTO FENTON								
ENSAIO: 01			ENSAIO: 02			ENSAIO: 03		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	40,4	0,0	0	35,5	0,0	0	9,7	0,0
15	31,1	23,0	15	31,0	12,8	15	9,5	1,7
30	20,9	48,2	30	26,5	25,4	30	7,6	21,5
60	12,2	69,7	60	15,2	57,0	60	4,3	55,4
90	13,1	67,5	90	16,5	53,6	90	1,6	83,5
120	11,8	70,8	120	11,8	66,7	120	1,5	84,9
ENSAIO: 04			ENSAIO: 05			ENSAIO: 6		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	28,2	0,0	0	8,15	0,00	0	28,4	0,0
2	21,2	24,7	15	7,64	6,28	15	26,3	7,3
30	20,7	26,6	30	6,72	17,61	30	18,0	36,4
60	17,8	36,9	60	2,60	68,10	60	14,0	50,5
90	11,0	61,1	90	1,33	83,72	90	11,4	59,9
120	11,3	60,0	120	0,01	99,94	120	6,9	75,5
ENSAIO: 7			ENSAIO: 8			ENSAIO: 09		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	19,6	0,0	0	27,3	0,0	0	25,8	0,0
15	19,4	1,0	15	18,8	31,1	15	25,8	0,1
30	19,4	23,5	30	13,7	49,7	30	17,2	33,2
60	15,0	23,5	60	11,4	58,3	60	15,8	38,7
90	14,3	26,9	90	6,8	75,0	90	15,8	38,9
120	10,7	45,4	120	4,9	82,1	120	11,1	56,8
ENSAIO: 10			ENSAIO: 11			ENSAIO: 12		
Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$	Tempo (min)	TOG (mg/L)	$\eta_{\text{TOG}}(\%)$
0	30,6	0,0	0	38,1	0,0	0	48,6	0,0
15	11,6	62,2	2	37,2	2,3	15	37,8	22,3
30	11,4	62,9	30	30,3	20,3	30	28,1	42,2
60	4,4	85,6	60	18,8	50,6	60	19,8	59,3
90	4,0	86,8	90	18,4	51,8	90	12,9	73,4
120	2,1	93,0	120	14,7	61,3	120	6,5	86,6

**Tabela 26.** Acompanhamento da remoção da Turbidez no processo Foto Fenton.

ENSAIOS FOTO FENTON								
ENSAIO: 01			ENSAIO: 02			ENSAIO: 03		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	34,9	0	0	20,5	0	0	8	0
15	34,5	1,146132	15	22,8	-11,2195	15	8,4	-5
30	31,1	10,88825	30	23,1	-12,6829	30	7,6	5
60	25,2	27,7937	60	28,6	-39,5122	60	8,01	-0,125
90	26,7	23,4957	90	25,3	-23,4146	90	6,98	12,75
120	24,8	28,93983	120	23,2	-13,1707	120	6,48	19
ENSAIO: 04			ENSAIO: 05			ENSAIO: 6		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	34,1	0	0	7,32	0	0	25,2	0
2	30,4	10,85044	15	6,71	8,333333	15	24,1	4,365079
30	29,3	14,07625	30	6,77	7,513661	30	23,7	5,952381
60	26,9	21,11437	60	7,11	2,868852	60	19,4	23,01587
90	22,3	34,60411	90	7,05	3,688525	90	17,6	30,15873
120	20,4	40,17595	120	5,98	18,30601	120	14,9	40,87302
ENSAIO: 7			ENSAIO: 8			ENSAIO: 09		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	26,4	0	0	9,55	0	0	26,9	0
15	24,5	7,19697	15	12,2	-27,7487	15	24,1	10,40892
30	22,3	15,5303	30	12,1	-26,7016	30	24,9	7,434944
60	18	31,81818	60	11,1	-16,2304	60	21,6	19,7026
90	17,2	34,84848	90	8,99	5,863874	90	17,6	34,57249
120	15,6	40,90909	120	7,78	18,53403	120	16,3	39,4052
ENSAIO: 10			ENSAIO: 11			ENSAIO: 12		
Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$	Tempo (min)	Turbidez (NTU)	$\eta_{\text{turbidez}}(\%)$
0	19,9	0	0	19,4	0	0	46,4	0
15	17,8	10,55276	2	18	7,216495	15	38,8	16,37931
30	15,6	21,60804	30	15,6	19,58763	30	34,1	26,50862
60	12,8	35,67839	60	15,3	21,13402	60	25,4	45,25862
90	12,7	36,1809	90	12,8	34,02062	90	20,6	55,60345
120	8,92	55,17588	120	11,1	42,78351	120	13,9	70,0431

### MODELO DE REGRESSÃO LINEAR



**Figura 33.** Regressão linear da Curva de quantificação do TOG